

**ZUR SYNTHESE UND REAKTIVITÄT SAURER
EDELMETALLVERBINDUNGEN UND
KATIONISCHER OLEFINCARBONYLKOMPLEXE**

Bernhard Olgemöller

1980

ZUR SYNTHESE UND REAKTIVITÄT SAURER EDELMETALLVERBINDUNGEN
UND KATIONISCHER OLEFINCARBONYLKOMPLEXE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt von
Bernhard Olgemöller

aus
Dülmen

1980



1. Berichterstatter: Prof.Dr.W.Beck
2. Berichterstatter: Prof.Dr.H.Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 29.4.1980

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1976 bis November 1979 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

danke ich herzlich für anregende Diskussionen und Rat-schläge sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohl-wollen.

Fräulein A.Se bald, Herrn Dr.B.Wrackmeyer und Herrn R.Rurländer bin ich für die Aufnahme von Fourier-NMR-Spektren zu Dank verpflichtet. Frau G.Hanatschek möchte ich für ihre Bemühungen bei der zum Teil schwierigen Anfertigung der IR-Spektren danken. Den Herren T.Dürst, H.Löbermann, R.Guggenberger, H.Bauer und K.Raab danke ich für präparative Mitarbeit im Rahmen ihres Fortge-schrittenenpraktikums.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	5
B. Synthese und Reaktivität saurer Edelmetallverbindungen	6
1. Literaturübersicht	6
2. Synthese saurer Hydrido- und Methyl-Iridium(III)-Komplexe	8
2.1. Einführung	8
2.2. Addition von HOSO_2R ($\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_4\text{F}_9$) an $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$: $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{HIrOSO}_2\text{R}$	9
2.3. Addition von HBF_4 : $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{HIrFBF}_3$	11
2.4. Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ mit $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$: $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{IrFBF}_3$	12
2.5. Struktur und Eigenschaften	12
3. Reaktionen saurer Iridium(III)-Komplexe	24
3.1. Allgemeine Reaktivität	24
3.2. Eliminierungsreaktionen	25
3.2.1. Umsetzung mit Carbonylmetallanionen	25
3.2.2. Reaktionen mit Aminen	26
3.3. Reaktionen mit Neutralliganden B: Synthese kationischer Iridium(III)-Komplexe	27
3.3.1. Einführung	27
3.3.2. Literaturübersicht	27
3.3.3. $\text{B} = \text{PPh}_3$: $[(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{ClIrH}]^+\text{BF}_4^-$	29
3.3.3.1. Darstellung	29
3.3.3.2. Struktur und Eigenschaften	29
3.3.4. $\text{B} = \text{CH}_3\text{CN}$: $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{CN})\text{IrH}]^+\text{BF}_4^-$	31
3.3.4.1. Darstellung	31
3.3.4.2. Struktur und Eigenschaften	32
3.3.5. $\text{B} = \text{H}_2\text{O}$: $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})\text{IrH}]^+\text{BF}_4^-$	32

3.3.5.1. Darstellung	32
3.3.5.2. Struktur und Eigenschaften	33
3.3.6. B = Aceton, THF: $\{(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]\text{IrH}\}^+\text{BF}_4^-$ $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{IrH}]^+\text{BF}_4^-$	34
3.3.6.1. Darstellung	34
3.3.6.2. Struktur und Eigenschaften	35
3.3.7. B = C_2H_4 : $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)\text{IrH}]^+\text{BF}_4^-$	36
3.3.7.1. Darstellung	36
3.3.7.2. Struktur und Eigenschaften	37
3.3.8. B = NC_5H_5 : $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{NC}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{CH}_3)]^+\text{BF}_4^-$	38
3.3.8.1. Darstellung	38
3.3.8.2. Struktur und Eigenschaften	38
3.4. Reaktionen mit Anionen Y^- : Synthese neutraler Iridium(III)-Hydride	38
3.4.1. Einführung	38
3.4.2. $\text{Y}^- = \text{SCN}^-$, SeCN^- : $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{HIr}(\text{SCN})$, $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{HIr}(\text{SeCN})$	39
3.4.2.1. Darstellung	39
3.4.2.2. Struktur und Eigenschaften	40
3.4.3. $\text{Y}^- = \text{SeCN}^-$ als Brückenligand: $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{HIrSeCNIrH}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$..	42
3.4.3.1. Darstellung	42
3.4.3.2. Struktur und Eigenschaften	43
4. Vergleichende Betrachtung der spektroskopischen Daten der Iridium(III)-Hydride	44
5. Synthese saurer Platin(II)-Komplexe: Cl^- -Abstraktion aus $(\text{PR}_3)_2\text{PtCl}_2$	50
5.1. Darstellung	50
5.2. Struktur und Eigenschaften	51

	Seite
6. Reaktionen von $[(PR_3)_2ClPt(OH_2)]^+BF_4^-$	55
6.1. Hydratbildung	55
6.2. Dimerisierung	55
6.3. Substitution des H_2O -Liganden	56
6.4. Umsetzung mit HCO_3^-	56
C. Reaktionen kationischer Olefinkomplexe mit Carbonylmetallanionen	58
1. Einführung	58
2. Literaturübersicht	58
3. Synthese ethylenverbrückter Komplexe	60
3.1. Addition von $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3M]^-$ an $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3M(\pi-C_2H_4)]^+$ ($M = Mo, W$)	60
3.2. Addition von $[(\pi-C_5H_5)(CO)_2(PPh_3)W]^-$ an $[(\pi-C_5H_5)(CO)_2(PPh_3)W(\pi-C_2H_4)]^+$	63
3.3. Addition von $[Re(CO)_5]^-$ an $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3M(\pi-C_2H_4)]^+$ ($M = Mo, W$)	64
3.4. Struktur und Eigenschaften	65
3.5. Umsetzung von $[(PPh_3)_2(CO)(Cl)(\pi-C_2H_4)IrH]^+$ mit $[(CO)_5Re]^-$	73
4. Reaktionen kationischer Aromatenkomplexe mit Carbonylmetallanionen	74
4.1. Umsetzung von $[(\pi-C_7H_7)M(CO)_3]^+BF_4^-$ ($M = Cr, Mo, W$) mit Carbonylmetallanionen	74
4.2. Umsetzung von $[(\pi-C_5H_4CH_3)Mn(\pi-C_7H_7)]^+PF_6^-$ mit Carbonylmetallanionen: Bildung komplexer Salze ..	75
4.3. Struktur und Eigenschaften	76
D. Experimenteller Teil	80
1. Vorbemerkungen	80
1.1. Arbeitsmethodik	80
1.2. Physikalische Messungen	80
1.3. Elementaranalysen	81

	Seite
1.4. Ausgangsmaterialien	81
2. Darstellung der Hydrido- und Methyl-Iridium(III)- Komplexe	83
3. Darstellung und Reaktionen der Platin(II)-Komplexe	90
4. Darstellung der ethylenverbrückten Komplexe	92
5. Reaktionen kationischer Aromatenkomplexe mit Carbonylmetallanionen	97
E. Zusammenfassung	100
F. Literaturverzeichnis	105

A. Einleitung

Die oxidative Additionsreaktion zählt zu den klassischen Reaktionsprinzipien der Komplexchemie. Es handelt sich dabei allgemein um die Addition eines Moleküls AB an einen Übergangsmetallkomplex, wobei unter Erhöhung der Koordinationszahl und der formalen Oxidationsstufe des Metalls zwei neue Bindungen zu A und B ausgebildet werden. Die Einfachbindung von AB wird bei Molekülen wie H_2 dabei gespalten¹⁾, Moleküle mit Mehrfachbindungen (O_2 , C_2H_4) bilden metallhaltige Dreiringe aus^{2,3)}. Die Relevanz dieses Reaktionstyps für die homogene Katalyse - Hydrierungen⁴⁾, Hydroformylierung⁵⁾, Isomerisierungen⁶⁾ mögen als Beispiele dienen, in denen Ethylen an eine Übergangsmetallspezies addiert wird - sowie seine große präparative Anwendungsbreite haben zu einer Flut von Arbeiten geführt. Besonders eingehend wurde der quadratisch-planare Komplex $trans-(PR_3)_2(CO)ClIr$, die sogenannte Vaska-Verbindung untersucht⁷⁻¹⁰⁾, die eine Vielzahl von oxidativen Additionsreaktionen eingeht¹¹⁻¹⁴⁾.

Die Vaska-Verbindung addiert u.a. Säuren HX unter Bildung neutraler $Ir(III)$ -Hydride^{15,16)}:



Auffällig ist, daß auch die Addukte sehr starker Säuren ($X = NO_3^-, ClO_4^-, Cl^-$) weder Lewis- noch ausgeprägte Brönstedtsäureeigenschaften aufweisen. Die Ursache liegt letztlich darin, daß die vorgenannten nichtbasischen Säureanionen X^- gegenüber $Ir(III)$ als gute Liganden fungieren. Die Acidität der

Säuren HX "geht" bei der Addition an das Metall "verloren". Die Brönsted-Acidität starker Säuren mit nicht- bzw. schwachkoordinierenden Anionen sollte sich durch Addition an die Metallkomponente in Lewis-Acidität "transformieren" lassen.

Die Synthese und Reaktivität solcher stark saurer Metallhydride sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Darüber hinaus wird die Reaktion eines daraus zugänglichen Ethylenkomplexes und vergleichbarer Olefincarbonylkomplexe mit Metallcarbonylanionen beschrieben.

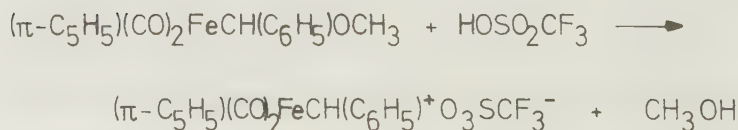
B. Synthese und Reaktivität saurer Edelmetallverbindungen

1. Literaturübersicht

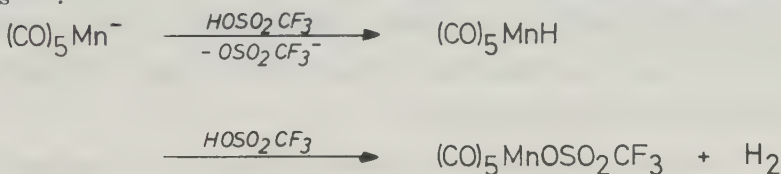
Die Strategie für die Synthese nahezu aller lewissaure Übergangsmetallkomplexe wird durch das Prinzip der Gruppenabstraktion bestimmt. Dabei wird mittels einer Lewissäure aus einem Metallkomplex ein anionischer Ligand oder aus einem koordinierten Liganden eine anionische Gruppe abstrahiert und gegen ein schlechter koordinierendes Anion ersetzt. Als typische Beispiele seien die Reaktionen



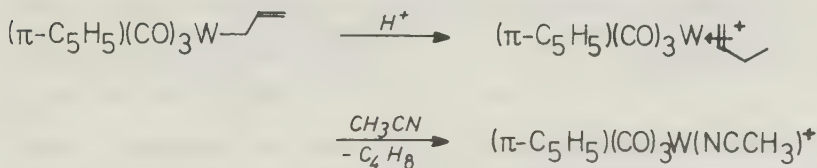
und



angeführt, in denen Ag^+ bzw. HOSO_2CF_3 als Abstraktionsreagentien fungieren. Zum Einsatz gelangten Lewissäuren wie AlX_3 ^{19,20}), BF_3 ^{21,22}), $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ ²³⁻²⁵), $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+$ ^{26,27}) oder Ag^+ ²⁸⁻³¹). Insbesondere auch Protonen treten als Gruppenabstraktionsreagenz auf ³²). Eine zweimalige Protonierung von $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ führt letztlich zur Abstraktion eines Elektronenpaares ³³):



Auch Methylgruppen lassen sich auf diese Weise eliminieren ³⁴). Die Protonierung eines W-O-Vinyl-Komplexes bei tiefer Temperatur führt zu einem kationischen Butenkomplex. Beim Auftauen in Acetonitril wird das Olefin durch das Solvens ersetzt ³⁵):



Die Addition von Protonsäuren an Metallkomplexe mit d^8 -Konfiguration $\text{L}_\text{X}\text{M}$ liefert nach dem Muster der oxidativen Addition stabile d^6 -konfigurierte Metallhydride ³⁶):



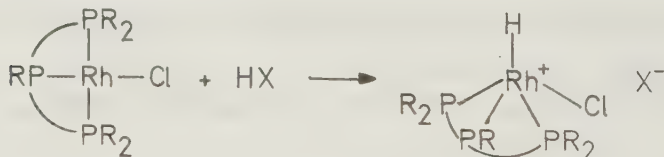
Auch den Addukten sehr starker Säuren (HCl , HClO_4) ^{37,15}) an die Vaska-Verbindung wurden jedoch keinerlei Eigenschaften

einer Lewisäure zugeschrieben. Sie scheinen durch die Komplexbildung weitgehend neutralisiert zu sein. Auch zum Hydrid-Verlust im Sinne von



ist eine starke Base wie NEt_3 oder NaOCH_3 nötig^{38,39}). Die eingesetzten Säureanionen sind offensichtlich gute Liganden, die durch ihre Donoreigenschaften im Metallkomplex die Acidität des koordinierten Protons herabsetzen.

Die Säureaddition an besonders elektronenreiche d^8 -Komplexe des Rhodiums und Iridiums führt zur Bildung von fünffach koordinierten kationischen Hydriden, in denen das Säureanion nicht an das Metall gebunden ist⁴⁰):



Die Tatsache, daß das Anion nicht koordiniert vorliegt, weist bereits darauf hin, daß solche Komplexe nur gegenüber relativ guten Liganden mittels ihrer freien sechsten Koordinationsstelle als Akzeptorsystem verwendbar sind.

2. Synthese saurer Hydrido- und Methyl-Iridium(III)-Komplexe

2.1. Einführung

Ein durch oxidative Addition einer Säure HX an eine Metallkomponente ML_x gebildetes Hydrid L_xHMX sollte umso Lewis-saurer

sein, je schlechter die Ligandeneigenschaften des koordinierenden Säureanions ausgeprägt sind⁴¹⁾. Die Acidität des an das Metall gebundenen Protons sollte ebenfalls von den Donoreigenschaften von X^- entscheidend bestimmt werden. Das Metall wirkt gewissermaßen als "Draht".

Es ist zu erwarten, daß die aciden Metallkomplexe mit allen im Reaktionsmedium befindlichen Basen in Wechselwirkung treten. Die Säuren müssen also wasserfrei sein; allgemein dürfen die Lösungsmittel keine guten Ligandeneigenschaften aufweisen.

Als Säuren mit schlecht koordinierenden Anionen bieten sich Trifluormethansulfonsäure CF_3SO_3H , Nonafluorbutansulfonsäure $C_4F_9SO_3H$ ⁴²⁾ und Tetrafluorborsäure, die als Etherat wasserfrei erhältlich ist, an.

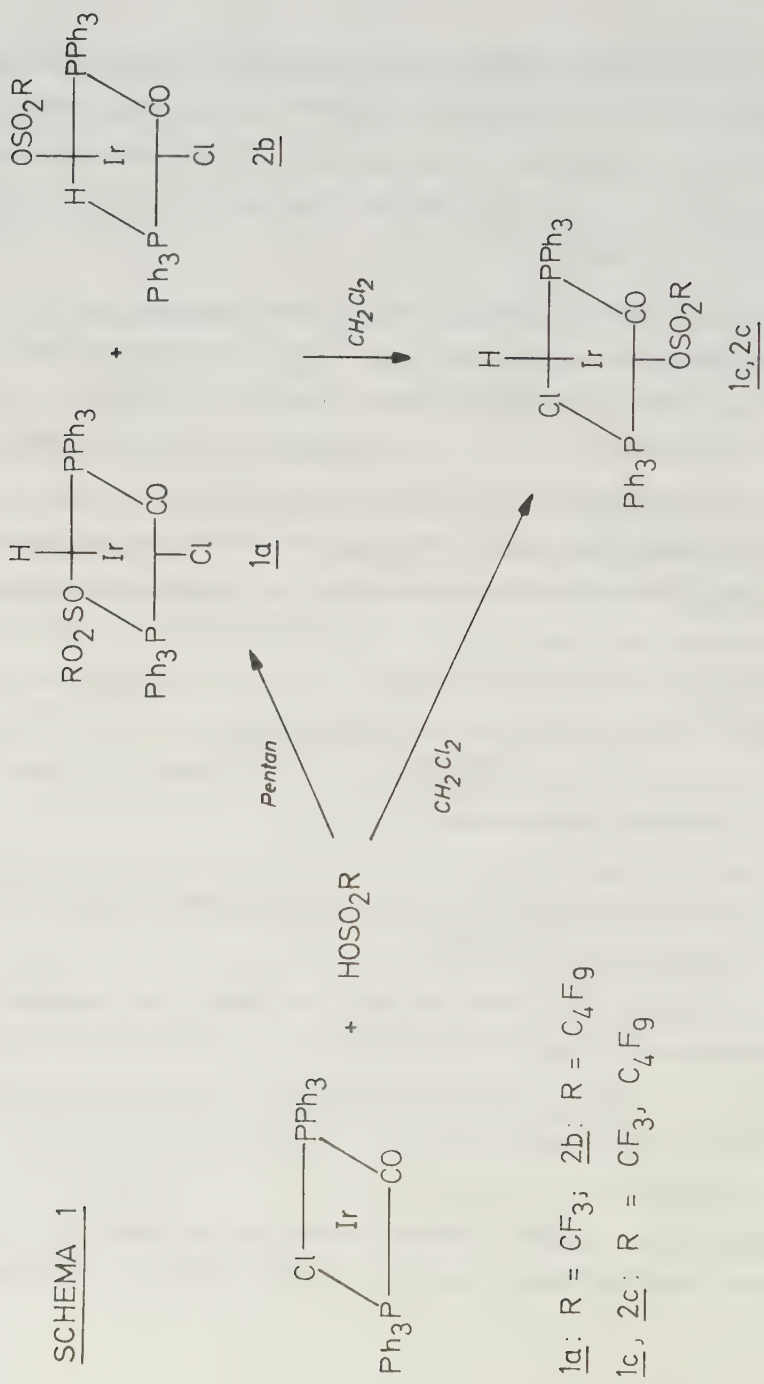
Als Metallkomponente wird $(PPh_3)_2(CO)ClIr$ eingesetzt, das besonders stabile sechsfach koordinierte Hydride bildet¹⁾. Als Reaktionsmedium kommen Kohlenwasserstoffe (Pentan, Benzol) und alkoholfreies Methylenchlorid infrage.

2.2. Addition von $HOSO_2R$ ($R = CF_3, C_4F_9$) an $(PPh_3)_2(CO)ClIr$: $(PPh_3)_2(CO)(Cl)HIrOSO_2R$

Die heterogen ablaufende Reaktion von $(PPh_3)_2(CO)ClIr$ mit Trifluormethansulfonsäure bzw. Nonafluorbutansäure liefert bei Raumtemperatur in Pentan oder Benzol quantitativ die Ir(III)-Hydride 1a und 2b. Führt man die Reaktion in CH_2Cl_2 durch, erhält man die Isomeren 1c und 2c (Schema 1).

Die cis-Addukte a und b lassen sich durch Auflösen in CH_2Cl_2 in die trans-Addukte c überführen. Der Einfluß des Lösungsmit-

SCHEMA 1



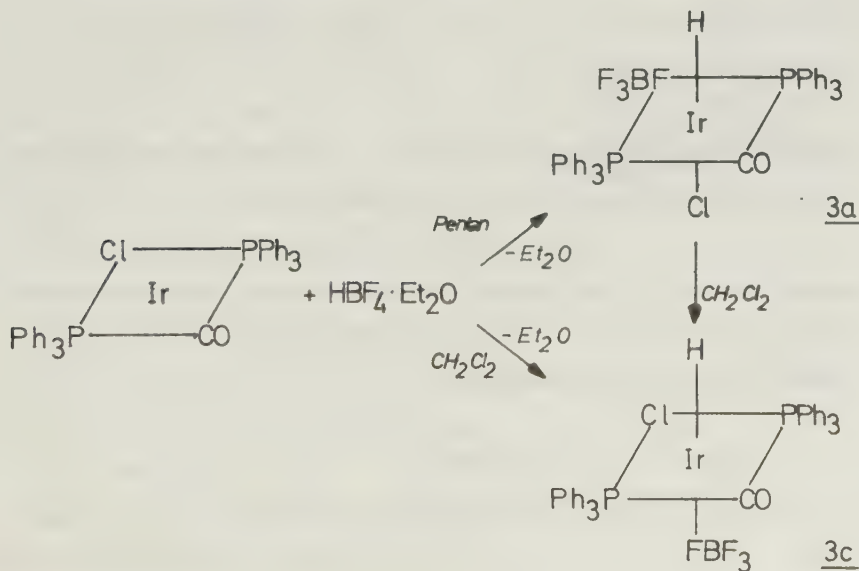
$\underline{1a}$: R = CF₃; $\underline{2b}$: R = C₄F₉
 $\underline{1c}$, $\underline{2c}$: R = CF₃, C₄F₉

tels auf den stereochemischen Verlauf oxidativer Additionen wurde auch an anderen Beispielen diskutiert⁴³⁾.

Insgesamt sind bei Komplexen dieses Typs 9 Stereoisomere möglich. Da die Phosphin-Liganden stets in trans-Stellung bleiben, reduziert sich die Zahl auf drei. Zur eindeutigen Zuordnung der Stereoisomeren mit Hilfe der IR-Spektroskopie wurden die Deuteride 1a-D und 2b-D aus $(PPh_3)_2(CO)ClIr$ und $DOSO_2R$ dargestellt.

2.3. Addition von HBf_4 : $(PPh_3)_2(CO)(Cl)IrBF_4$

Bei der analogen Umsetzung der Vaska-Verbindung mit $HBf_4 \cdot Et_2O$ wird in Pentan das Addukt 3a gebildet. 3a löst sich ausgezeichnet im polaren Medium CH_2Cl_2 . Nach kurzer Zeit kristallisiert der trans-konfigurierte Komplex 3c aus:



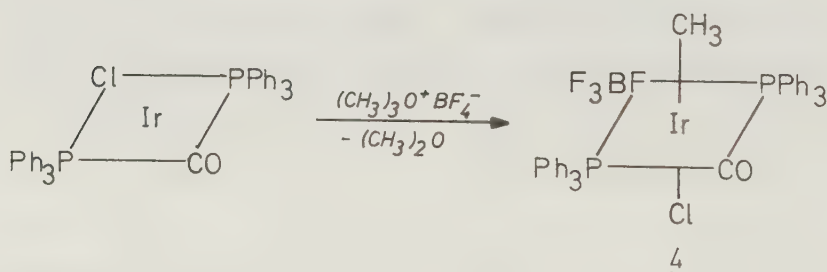
Selbstverständlich ist auch hier die direkte Synthese von 3c in Methylenchlorid möglich.

Der bei der Synthese freigesetzte Diethylether wird mit der Mutterlauge entfernt (vgl. 3.3.6.).

2.4. Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ mit $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$:
 $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{IrBF}_4$

Trimethyloxoniumtetrafluoroborat setzt sich mit

$(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}$ in Benzol langsam zum Methylfluoroborat-Addukt 4 um;



Durch die lange Reaktionszeit bedingt, treten bei einer Synthese in Methylenchlorid Zersetzungsreaktionen auf.

Die Reaktion von Methyljodid mit der Vaska-Verbindung ist seit langem bekannt⁴⁴⁾. Ein Methylfluorosulfonat- sowie ein Trifluormethylsulfonat-Addukt wurde von Pidcock et al.²⁷⁾ und Strope und Shriver⁴⁵⁾ beschrieben.

2.5. Struktur und Eigenschaften

Die Komplexe 1-4 fallen als farblose Kristalle an. Sie sind in Benzol und CH_2Cl_2 löslich und unter Feuchtigkeitsausschluß un-

beschränkt haltbar.

Die $\nu(\text{CO})$ -Banden sind gemeinsam mit den $\nu(\text{IrH})$ - und $\nu(\text{IrCl})$ -Daten in Tab.1 wiedergegeben. Die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingung wird entscheidend durch die Eigenschaften des zur (CO) -Gruppe trans-ständigen Liganden mitbestimmt. Je besser sein π -Donorvermögen ausgeprägt ist, umso stärker wird die Rückbindung aus den besetzten d-Orbitalen des Metalls in das anti-bindende π^* -Orbital der CO-Bindung sein. Chlorid erweist sich erwartungsgemäß im Vergleich zu Triflat bzw. Fluoroborat als besserer π -Donor. In Übereinstimmung mit den angegebenen Konfigurationen gilt

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}(\text{CO})_{\underline{1c}} &< \tilde{\nu}(\text{CO})_{\underline{1a}} \\ \text{und } \tilde{\nu}(\text{CO})_{\underline{3c}} &< \tilde{\nu}(\text{CO})_{\underline{3a}} \end{aligned}$$

Das Auftreten von zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden im Spektrum von 2b könnte zwei Schlüsse zulassen. Entweder liegt ein Isomerengemisch (a und b) vor, oder aber die $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingung koppelt mit der $\nu(\text{IrH})$ -Schwingung, was zu einer Aufspaltung führen müßte (15,46,47). Eine solche Kopplung ist aus Symmetriegründen nur in trans-Stellung möglich⁴⁸⁾.

Eine Unterscheidung gelingt durch die Synthese der zugehörigen Deuteride 1a-D und 2b-D. Die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Bande für 1a-D ändert sich gegenüber 1a erwartungsgemäß nicht, die $\nu(\text{CO})$ -Bande von 2b-D nimmt einen Mittelwert an. Es handelt sich also um das reine Isomere 2b.

Unter der Annahme isolierter, harmonischer Schwingungen erhält man:

$$\tilde{\nu}(\text{IrH}) / \tilde{\nu}(\text{IrD}) = 1.4106$$

Nr.	Verbindung	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{IrH})$; $\nu(\text{IrD})$	$\nu(\text{IrCl})$	Phase
1a	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$	2063 vs	2294 m	319 m	Nujol
1c	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$	2055 vs 2062 vs	2305 vw br	319 m	Nujol CH_2Cl_2
1a-D	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$	2063 vs	1645 m		Nujol
2b	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{O}_3\text{SC}_4\text{F}_9)$	2067 vs 2051 vs	-	311 m	Nujol
2c	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{O}_3\text{SC}_4\text{F}_9)$	2072 m 2052 vw 2053 vs	2301 w	321 m	Nujol CH_2Cl_2 Nujol
2b-D	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{O}_3\text{SC}_4\text{F}_9)$	2071 sh 2053 vs	*		
3a	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{BF}_4)$	2072 vs	2317 w	328 m	Nujol
3c	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{BF}_4)$	2061 vs 2069 vs	2333 vw br	322 m	Nujol CH_2Cl_2
4	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{Ir}(\text{BF}_4)$	2070 vs 2060 vs		310 m	Nujol CH_2Cl_2

* von Phosphin-Banden überlagert

Tab. 1: $\nu(\text{CO})$ -, $\nu(\text{IrH})/\nu(\text{IrD})$ - und $\nu(\text{IrCl})$ -Frequenzen der Verbindungen 1 - 4
(cm^{-1} in Nujol)

Liegt die Ir-D-Valenzschwingung bei 1644 cm^{-1} , so errechnet sich die zugehörige IrH-Frequenz zu 2319 cm^{-1} . Gefunden wird 2295 cm^{-1} , einem $\tilde{\nu}(\text{IrH})/\tilde{\nu}(\text{IrD})$ -Verhältnis von 1,396 entsprechend. Vaska bestimmte den Quotienten $\tilde{\nu}(\text{HIr})/\tilde{\nu}(\text{DIr})$ zu 1,394. Aus dem $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -shift für 2b = $2067\text{--}2063\text{ cm}^{-1}$ ergibt sich in erster Näherung die Wellenzahl der "ungestörten" $\nu(\text{IrH})$ -Schwingung⁴⁸⁾ zu 2055 cm^{-1} . Diese im Vergleich zu den anders konfigurierten Homologen niedrige Lage ist für die trans-H-Ir-CO-Anordnung nicht ungewöhnlich¹⁵⁾. Die aus ihr bestimmbare Lage der $\nu(\text{IrD})$ -Bande bei $2055\text{ cm}^{-1}/1,396 = 1472\text{ cm}^{-1}$ ist wegen Überlagerung mit Phosphin-Banden nicht beobachtbar.

Die $\nu(\text{IrCl})$ -Schwingung wird gemeinhin als stereochemische Sonde für Ir(III)-Hydride des hier vorgestellten Typs eingesetzt. Bandenlagen um $250\text{--}270\text{ cm}^{-1}$ deuten auf trans-(H-Ir-Cl)- und Bandenlagen um $295\text{--}315\text{ cm}^{-1}$ auf trans-(H-Ir-CO)-Konfiguration hin⁴⁹⁾.

Für Ir(III)-Komplexe mit gut koordinierenden Liganden steht die Gültigkeit dieses Kriteriums außer Zweifel, sie ist durch zahlreiche Beispiele^{15,38,43)} belegt. Tabelle 1 zeigt, daß sie jedoch für unsere Systeme mit schwach koordinierenden Liganden nicht gilt. Die hohen $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen deuten an, daß die Komplexe 1-4 extrem elektronenarm sind. Das Chlorid dürfte auch ohne trans-Stellung zur CO-Gruppe als π -Donor fungieren. Außerdem ist eine Verzerrung der Oktaederstruktur

- a) in Richtung des sterisch anspruchswenigen Wasserstoffatoms
- b) in Richtung der Säureanionengruppe X als Folge der schwachen Iridium-X-Bindung

Nr.	Verbindung	Sym.	$V(SO)/V(^{11}BF)$	
	NaO_3SCF_3	C_{3v}	1280 (E)	1035 (A_1)
1a	$(Ph_3P)_2(CO)(Cl)HirO_3SCF_3$	C_s	1319 (A'')	1008 (A_1^*)
1c	$(Ph_3P)_2(CO)(Cl)HirO_3SCF_3$	C_s	1318 (A'')	1009 (A_1^*)
	$KO_3SCF_4F_9$	C_{3v}	1255 (E)	1063 (A_1)
2b	$(Ph_3P)_2(CO)(Cl)HirO_3SCF_4F_9$	C_s	1312 (A'')	1027 (A_1^*)
2c	$(Ph_3P)_2(CO)(Cl)HirO_3SCF_4F_9$	C_s	1311 (A'')	1047 (A_1^*)
	$NaBF_4$	T_D	1032 (F_2)	769 ^{a)} (A_1)
3a	$(Ph_3P)_2(CO)(Cl)HirBF_4$	C_{3v}	1132 (E)	- ^{b)} (A_1)
3c	$(Ph_3P)_2(CO)(Cl)HirBF_4$	C_{3v}	1137 (E)	730 (A_1)
4	$(Ph_3P)_2(CO)(Cl)(CH_3)IrBF_4$	C_{3v}	1136 (E)	- ^{b)} (A_1)
a) nur Ramanaktiv; b) von Phosphinbanden überlagert				

Tab.2 $V(SO)$ - und $V(^{11}BF)$ -Absorptionen von 1 - 4 und den Alkalisalzen der freien Ionen Trifluormethylsulfonat, Nonafluorbutylsulfonat und Tetrafluorborat (cm^{-1} in Nujol)

zu erwarten. Bei den trans-Addukten wirken diese Effekte gegenläufig, bei den cis-Addukten addieren sie sich vektoriell. Der Cl-Ir-CO-Winkel dürfte daher deutlich größer als 90° werden. Die $\nu(\text{IrCl})$ -Banden werden dementsprechend für 1-4 konfigurationsunabhängig bei Wellenzahlen $>300 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet.

Dem aus $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ und $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$ in Benzol synthetisierten Komplex $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{IrOSO}_2\text{CF}_3$ wurde aufgrund seiner $\nu(\text{IrCl})$ -Lage bei 307 cm^{-1} trans-H-Ir-CO-Konfiguration zugeschrieben⁴⁵⁾. Wegen seiner $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 2064 cm^{-1} (2056 in Methylenchlorid) dürfte er ebenso wie 4 eine cis-Anordnung der addierten Molekülfragmente aufweisen. 1-4 sind sowohl im festen Zustand als auch in CH_2Cl_2 -Lösung nicht ionogen gebaut. Triflat, Nonaflat und Tetrafluoroborat koordinieren an das Zentralmetall. Die Koordination der Anionen läßt sich eindeutig IR-spektroskopisch nachweisen (vgl. Tab.2). Durch die Bindung der Anionen an das Metall wird die lokale Symmetrie der RSO_3^- - bzw. BF_4^- -Gruppe erniedrigt. Dadurch treten im IR-Spektrum für koordiniertes Triflat und Nonaflat anstelle von zwei S-O-Valenzschwingungen (A_1, E) drei Banden (A'', A', A'^*) auf⁴⁵⁾.

Die nur Raman-aktive A_1 -Absorption des freien BF_4^- -Ions wird IR-aktiv, die F_2 -Bande spaltet auf (A_1, E)^{22,50)} (vgl. Abb.1). In der Literatur ist eine Vielzahl von Komplexen mit sogenannten "semi-koordinierten" BF_4^- -Ionen beschrieben worden⁵¹⁻⁵⁶⁾. Das hierbei sehr schwach gebundene Anion dissoziiert in Lösung leicht ab. Stärker an Übergangsmetalle M koordiniertes BF_4^-

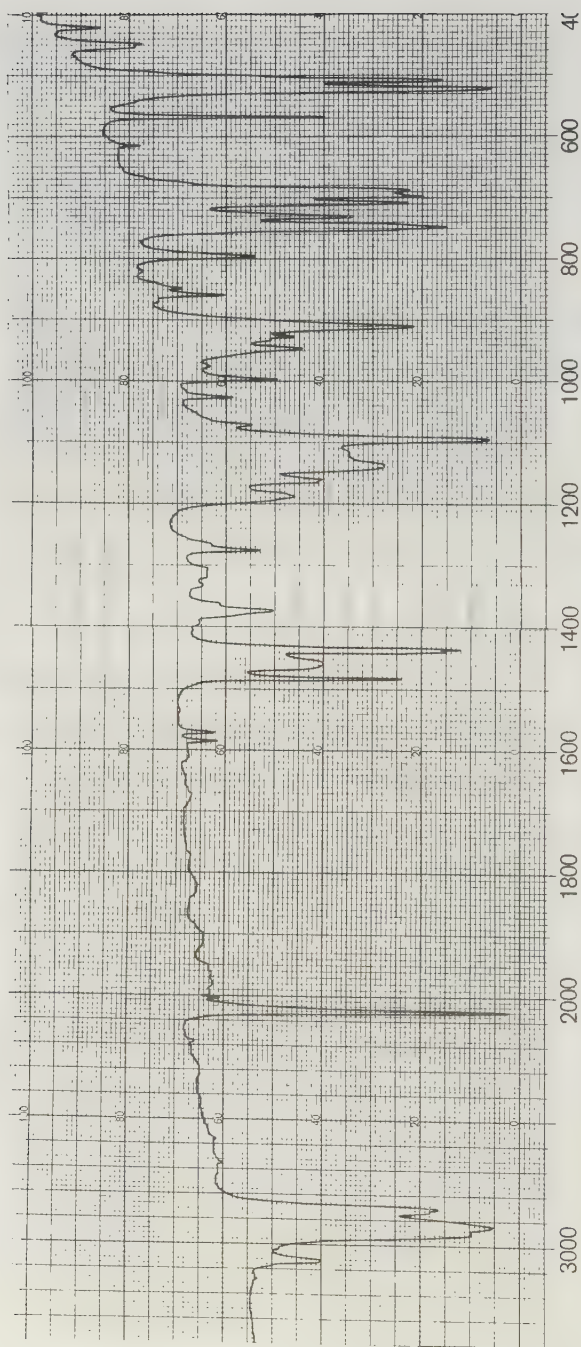


Abb. 1 IR-Spektrum von 3c

ist für $M = \text{Cu}^{50}$, $\text{Ni}^{57,58}$, Pd^{59} , Pt^{59} , Cr^{22} , Mo^{25} , $\text{W}^{25,60}$, Re^{61} bekannt. Der M-F-Abstand beträgt für $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{OH}_2\text{BF}_4]\text{BF}_4$ 2,12 Å⁵⁷⁾.

Triflat wurde an Pd^{62} , Au^{63} , Ir^{45} , Mn^{33} und W^{61} koordiniert. Für $(\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{AuOSO}_2\text{CF}_3$ ⁶³⁾ wurde ein M-O-Abstand von 2,2 Å^o ermittelt.

Koordiniertes Nonaflat ist unseres Wissens bisher nicht bekannt. Interessant ist der Vergleich der Ligandeneigenschaften der verwendeten Säureanionen. Die im wesentlichen der Streckschwingung zwischen Schwefel und koordinierendem Sauerstoffatom zuzuordnende A'* -Absorption der O_3SR -Gruppe erscheint in den IR-Spektren für $\text{R} = \text{CF}_3$ bei kleineren Wellenzahlen als für $\text{R} = \text{C}_4\text{F}_9$. Der CF_3 -Rest läßt eine bessere Koordination des Triflats zu als der stärker elektronenziehende C_4F_9 -Substituent des Nonaflats. Dementsprechend ist die Ir — OS - Bindung in den Komplexen 1a und c schwächer als in 2b und c.

Die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden läßt den gleichen Trend erkennen. Die $\nu(\text{CO})$ -Absorption gibt Auskunft über den elektronischen Zustand des Zentralatoms. Vaska setzte die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Bande der formalen Oxidationsstufe des Ir in einer homologen Reihe proportional. Aus der bei unseren Systemen 1-3 beobachteten Abstufung

$$\tilde{\nu}_{\text{CO}}: \underline{3} > \underline{2} > \underline{1}$$

folgt somit, daß das Tetrafluoroborat-Ion schwächer als das Nonaflat- und dieses wiederum schwächer als das Triflat-Ion koordiniert.

In der präparativen organischen Chemie werden Perfluoralkyl-

Abb. 2 ^1H -NMR-Spektrum von 1c

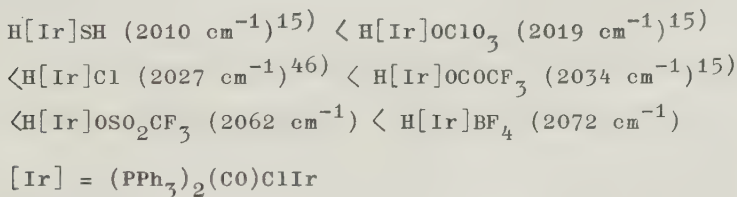


CHDC1₂

sulfonat-Gruppen als Abgangsgruppen benutzt. Das Nonaflat-Ion ist ein besseres Nucleofug als das Triflat-Ion⁶⁴⁾. Interessant ist der Vergleich mit der häufig verwendeten p-Toluolsulfonat-Gruppe: das Triflat-Ion ist bei Solvolysereaktionen eine sehr viel bessere Abgangsgruppe (Verhältnis 10⁴:1)^{65,66)}.

Die sauren Eigenschaften von 1-3 deuten sich an, wenn man die $\nu(\text{CO})$ -Daten in eine Reihe mit denen homologer, gleich konfigurierter Komplexe aus der Literatur (H trans zu Cl; X⁻ trans zu CO) stellt:

$\tilde{\nu}_{(\text{CO})}$:



Die Nonaflansäure-Addukte sind nicht direkt vergleichbar, da sie anders konfiguriert sind. Wie oben erläutert, wäre $\text{H}[\text{Ir}]\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ zwischen $\text{H}[\text{Ir}]\text{OSO}_2\text{CF}_3$ und $\text{H}[\text{Ir}]\text{BF}_4$ einzuordnen.

Die chemischen Verschiebungen der Hydrid- und Methylresonanzen im ¹H-NMR sind in Tab.3 aufgeführt. Abb.2 gibt das Spektrum von 1c wieder. Die regelmäßige Triplettsstruktur der H-Signale von 1c, 2c entspricht der Kopplung mit den äquivalenten, zueinander trans-stehenden Phosphinen (³¹P: Kernspin 1/2). Die Hydridverschiebung von 3c wurde in CH₂Cl₂ gemessen, da 3c mit CD₂Cl₂ HD-Austausch eingeht. Das Signal weist aufgrund der ¹⁹FIrH-Kopplung mit der trans-ständigen BF₄-Gruppe eine komplexe Multipletts-Struktur auf. Aus meßtechnischen Grün-

Nr.	Verbindung	$\delta(\text{Ir-H})/(\text{Ir-CH}_3)$	$J(^{31}\text{P-Ir-H})$	$\delta(\text{H}_{\text{Ligand}})$
1c	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIr}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$	-21,77 t	12,5 Hz	
2c	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIr}(\text{O}_3\text{SC}_4\text{F}_9)$	-21,86 t	12 Hz	
3c	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIr}(\text{BF}_4)$	-26,5 m a)		
4	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{Ir}(\text{BF}_4)$	2,01 m		
5	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{CO})\text{ClIr}]^+(\text{O}_3\text{SCF}_3)^-$	-9,37	150 Hz (trans) 14,5 Hz (cis)	
6	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIr}(\text{CH}_3\text{CN})]^+\text{X}^-$ ^{b)}	-16,44 -15,13	10,8 Hz 10 Hz	1.90 1.57 1.97
7	CH_3CN $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIr}(\text{OH}_2)]^+(\text{BF}_4)^-$	-21,13 t c)	11 Hz	3.79
8	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIr}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})]^+(\text{BF}_4)^-$	-21,39 t c)	11 Hz	1.77
9	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIr}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]^+(\text{BF}_4)^-$	-22,24 t c)		2.11 c) 1.20 3.29
10	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIr}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+(\text{BF}_4)^-$	-7,35 t c)	11 Hz	1.77, 3.62 c) 4.37
11	C_2H_4 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{Ir}(\text{NC}_5\text{H}_5)]^+(\text{BF}_4)^-$	1,46 t	12 Hz	5.38 c) - d)

12	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClHir}(\text{SCN})$	-15,35 t -15,23 t	11 Hz 11,8 Hz
13	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClHir}(\text{SeCN})$ $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClHir}(\text{NCSe})$	-11,4 t -16,1 t	11 Hz ^{g)} 11,4 Hz
14	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClHir}]_2(\text{SeCN})$	-12,11 t ^{e)} -12,76 t -13,69 t -13,70 t -15,25 t -16,80 t -16,54 bis -16,9 ^{f)}	11,3 Hz 11,3 Hz 11,3 Hz 11,9 Hz 11,3 Hz 12,5 Hz

a) In CH_2Cl_2 ; b) $\text{X}^- = \text{O}_3\text{SCF}_3, \text{O}_3\text{SCF}_4, \text{BF}_4^-$; c) gemessen bei 230°K; d) von Phosphinbanden überlagert; e) mit ^{77}Se -Satelliten $^2J(\text{Se-H}) = 64,7 \text{ Hz}$; f) 2 Signale t, von Absorption bei -16,8 überlagert; g) mit ^{77}Se -Satelliten $^2J(\text{Se-H}) = 49 \text{ Hz}$

Tab. 3 ^1H -NMR-Daten von 1 - 14 und einigen freien Liganden in CD_2Cl_2 (in ppm);

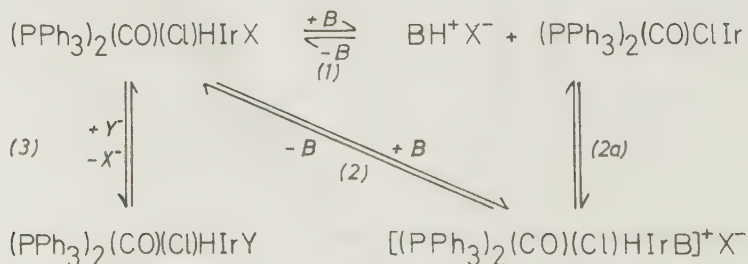
$\text{CHDCl}_2 = 5,33 \text{ ppm}$ als interner Standard)

den ist die Auflösung im undeuterten Lösungsmittel begrenzt, eine Aussage über einen eventuellen Austausch des an das Zentralmetall gebundenen F-Atoms gegen die drei endständig mit dem Bor verknüpften F-Atome ist deshalb aus dem Protonenspektrum nicht möglich. Ein breites Singulett im ^{19}F -Spektrum (-166,6 ppm; Standard CFCl_3) ebenso wie ein solches im ^{11}B -Spektrum (-1,4 ppm; Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; Halbwertsbreite 17,7 Hz) weist auf einen Austausch hin. Die Situation für 4 ist ähnlich. Das Signal der Methylgruppe im ^1H -NMR ist komplex. Eine qualitative Wertung der $\delta(\text{IrH})$ -Verschiebungen wird im Zusammenhang mit weiteren Hydriden vorgenommen (vgl. 4).

3. Reaktionen saurer Ir(III)-Komplexe

3.1. Allgemeine Reaktivität

Die Verbindungen 1-3 sind bifunktionell: Sie verfügen über ein saures Proton sowie über eine ausgezeichnete Abgangsgruppe. Sie sollten daher die Eigenschaften einer Brönsted- und einer Lewis-Säure aufweisen. Folgende Reaktionen sind denkbar, wobei der Erhalt des $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}$ -Fragments vorausgesetzt wird (Schema 2):



SCHEMA 2

- (1) Deprotonierung von $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{HIrX}$ durch eine Base B, wobei sich im Sinne einer Eliminierung die Vaska-Verbindung zurückbildet.
- (2) Ersatz der guten Abgangsgruppe X^- durch einen Neutralliganden B unter Bildung eines kationischen Ir(III)-Hydrids .
- (2a) Eliminierung von HX durch überschüssigen basischen Liganden B unter Freisetzung des gemäß (2) bereits koordinierten Liganden.
- (3) Substitution des schwach koordinierenden Anions X^- durch eine besser koordinierende anionische Gruppe Y^- , wobei neutrale Ir(III)-Hydride gebildet werden. Eine (2a) entsprechende Folgereaktion mit überschüssigem Y^- erscheint unwahrscheinlich (vgl.1.).

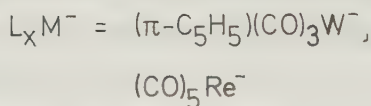
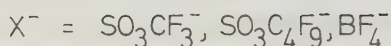
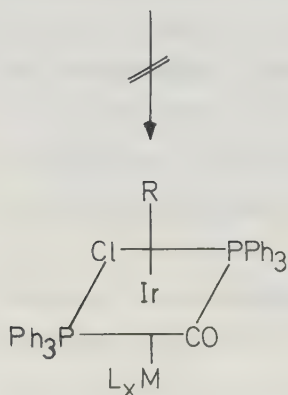
Deprotonierung [nach (1)] und Substitution [nach (2)] durch einen Neutralliganden sind Konkurrenzreaktionen.

Bei der Umsetzung mit verschiedenen Liganden fanden wir Beispiele für alle aufgezeigten Reaktionswege.

3.2. Eliminierungsreaktionen

3.2.1. Umsetzung mit Carbonylmetallanionen

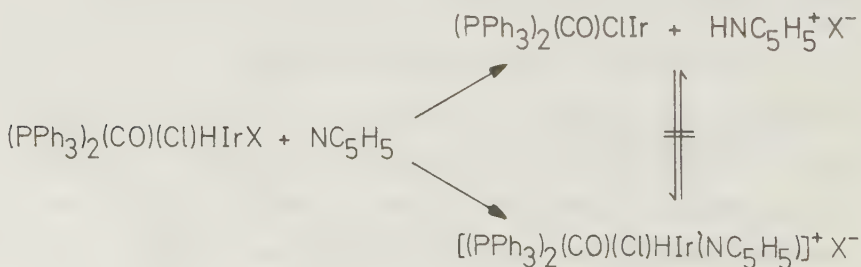
Carbonylmetallanionen reagieren mit 1-4 unter Bildung der entsprechenden Metallcarbonylhydride bzw. -alkyle, die sich IR-spektroskopisch nachweisen lassen. In keinem Fall fanden sich Hinweise für die Bildung eines Zweikernkomplexes:



3.2.2. Reaktionen mit Aminen

Eine analoge Eliminierungsreaktion tritt bei der Umsetzung der Ir(III)-Hydride 1-3 mit Triethylamin auf.

Setzt man die schwächere Base Pyridin ein, so tritt neben der Eliminierung auch Substitution ein:



Der kationische Pyridinkomplex wird von überschüssigem Pyridin nicht deprotoniert.

Das Verhältnis der Produkte

$V = [(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^+ / (\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$ ist bei gleichen Reaktionsbedingungen von der Abgangsgruppe X abhängig:



Diese Reihenfolge ist nicht identisch mit der "Ligandenstärke" der Anionen (vgl. 2.5). Die Vertauschung von Nonaflat und Triflat dürfte mit dem größeren Raumbedarf von $\text{O}_3\text{SC}_4\text{F}_9^-$ zusammenhängen, der einen nucleophilen Angriff des Pyridins behindert.

Die Methylverbindung 4 addiert Pyridin quantitativ (vgl. 3.3.8.). Die Alkylierung von Pyridin durch 4 verläuft offensichtlich langsamer als die Protonierung durch 3.

3.3. Reaktionen mit Neutralliganden B: Synthese kationischer Ir(III)-Komplexe

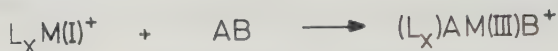
3.3.1. Einführung

Die Verbindungen 1-4 setzen sich nach dem Muster einer nucleophilen Substitution mit Neutralliganden B zu kationischen Ir(III)-verbindungen um (vgl. Schema 2, (2)). Die idealen Abgangsgruppen Triflat, Nonaflat und Tetrafluoroborat erlauben auch die Einführung sehr schwacher σ -Donoren. Aufgrund der schonenden Reaktionsbedingungen (tiefe Temperatur, kurze Reaktionszeiten) ist die Isolierung thermodynamisch instabiler Komplexe, die bei Raumtemperatur zerfallen, möglich.

3.3.2. Literaturübersicht

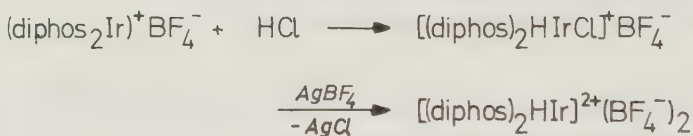
Oктаedrische, kationische d^6 -Metallkomplexe ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) werden im allgemeinen durch oxidative Addition kovalenter Moleküle AB

(z.B. $O_2^{67,68}$), $HX^{69,70}$, $H_2^{70,71}$) an kationische $M(I)$ -Komplexe dargestellt:



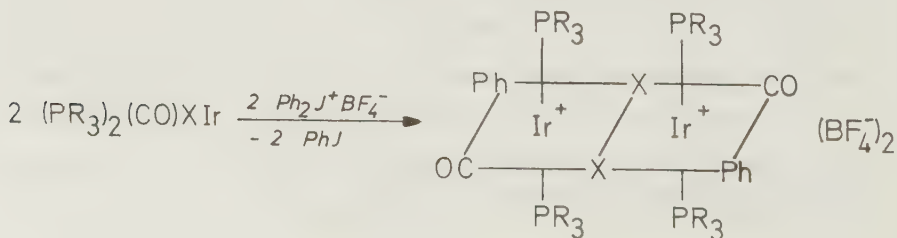
Die Liganden L_X sind meist elektronenreich [z.B. $L_X = \text{diphos}_2$; $(PR_3)_3(CO)$].

Eine andere Variante ist die Halogenidabstraktion aus neutralen $M(III)$ -Komplexen, wobei gleichzeitig ein gut koordinierender Neutralligand (z.B. PR_3) angeboten wird^{72,73}). Durch Kombination der beiden Methoden wurde ein Biskation synthetisiert⁷⁴):



Auffälligerweise koordiniert das BF_4^- -Ion nicht, der Komplex hat die Koordinationszahl 5.

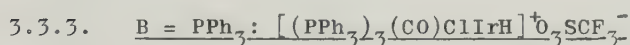
Diphenyljodoniumfluoroborat setzt sich mit der Vaska-Verbindung zu einem Halogen-verbrückten Kation ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) um⁷⁵).



Durch Protonierung von $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ erhält man

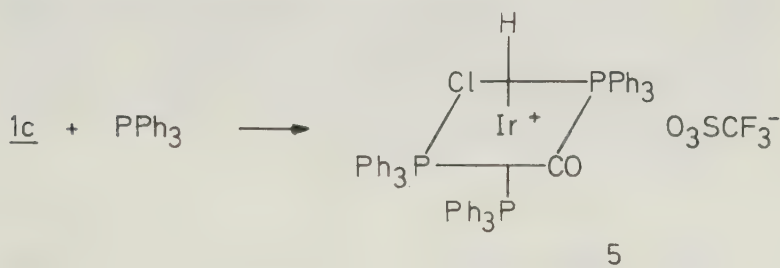
$[\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]^+$ ^{76,77}). Bei allen diesen Synthesewegen ist

die Auswahl an koordinierbaren Liganden beschränkt. Kationische Komplexe, die schwache Liganden wie Wasser^{22,25,26,29,32)}, Aceton^{25,78-80)} und THF^{25,81,82)} enthalten, wurden vor allem an Carbonylsystemen beschrieben. Auch vereinzelte Edelmetallkomplexe dieser Art sind bekannt^{31,74,83)}. Ihre Synthese erfolgt über in situ hergestellte⁷⁸⁻⁸²⁾ oder isolierte^{22,25;29)} Lewis-acide Komplexe, die über eine gute Abgangsgruppe verfügen.



3.3.3.1. Darstellung

Triphenylphosphin substituiert das koordinierte Triflat des Komplexes 1c unter Bildung des Kations 5:



Einen analogen Komplex $\{[PPh(CH_3)_2]_3(CO)ClIrH\}^+ BPh_4^-$ stellten Deeming und Shaw aus $\{[PPh(CH_3)_2]_4(CO)Ir\}^+$ und HCl dar⁸⁴⁾.

3.3.3.2. Struktur und Eigenschaften

Die IR-Daten von 5 sind in Tab.4 wiedergegeben. Die Übereinstimmung mit der angegebenen Struktur geht eindeutig aus dem ¹H-NMR-Spektrum hervor. Das Ir-H-Signal erscheint aufgrund der Kopplung mit den Phosphoratomen des einen trans-ständigen

Nr.	Verbindung	V(CO)		V(IrH)	V(Ligand)		Zuordnung
		Nujol	CH ₂ Cl ₂		Nujol	CH ₂ Cl ₂	
5	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{CO})\text{ClIrH}]^+(\text{O}_3\text{SCF}_3)^-$	2039 vs	2049 vs	2163 m			
6c	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIr}(\text{CH}_3\text{CN})]^+(\text{BF}_4)^-$	2069 vs	2069 vs	2218 m			
7	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIr}(\text{OH}_2)]^+(\text{BF}_4)^-$	2051 vs 2038 m		2303 m	3405 3340		V(OH)
8	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIr}(\text{OC}_3\text{H}_6)]^+(\text{BF}_4)^-$	2057 vs			1660	1665	V(CO)
9	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIr}(\text{OC}_4\text{H}_8)]^+(\text{BF}_4)^-$	2052 sh 2042 vs 2038 sh		2305 m			
11	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{Ir}(\text{NC}_5\text{H}_5)]^+(\text{BF}_4)^-$	2041 vs 2021 m					
12	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIr}(\text{SCN})$	2065 vs 2055 sh	2056 vs	2205 w br	2105 sh 2094 vs	2113 vs	V(SCN)
13	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIr}(\text{SeCN})$	2048 vs	2053 vs	2180 m	2116 s 2098 m		V(SeCN)
14	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIrH}]_2(\text{SeCN})^+(\text{BF}_4)^-$	2057 s 2050 s	2058 br		2134		V(SeCN)

Tab. 4 V(CO)-, V(IrH)- und V(Ligand)-Absorptionen der Verbindungen 5 - 9 und 11 - 14

($J_{^{31}\text{PIrH-trans}} = 150 \text{ Hz}$) sowie der beiden cis-ständigen Phosphine ($J_{^{31}\text{PIrH-cis}} = 14,5 \text{ Hz}$) als Doppeltriplett.

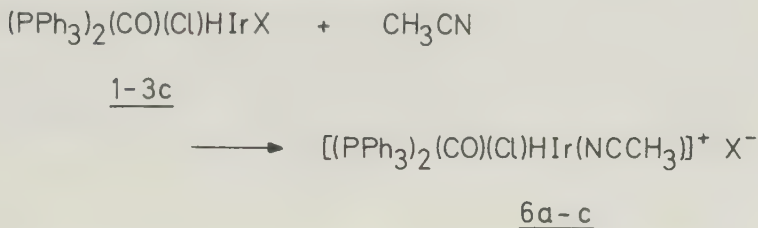
Der Nichtäquivalenz der Phosphingruppen entsprechend beobachtet man im $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -Spektrum die Resonanz für das trans-ständige Phosphin bei -23.6 ppm als Triplet. Das Signal für die cis-ständigen Phosphine erscheint als Dublett bei -4.2 ppm

($J_{^{31}\text{PIr}^{31}\text{P}} = 13,4 \text{ Hz}$).

3.3.4. $\text{B} = \text{CH}_3\text{CN}: [(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{CN})\text{IrH}]^+ \text{X}^-$

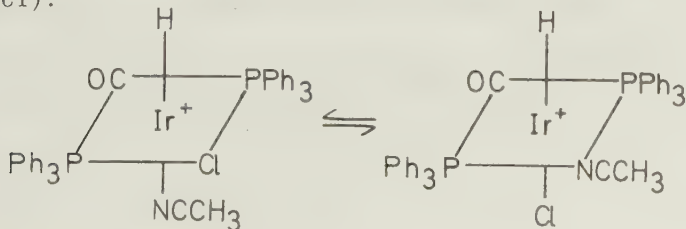
3.3.4.1. Darstellung

Bei der Umsetzung der Hydride 1-3c mit Acetonitril bilden sich die Acetonitril-Komplexe 6a-c:



6a: $\text{X} = \text{O}_3\text{SCF}_3$, 6b: $\text{X} = \text{O}_3\text{SC}_4\text{F}_9$, 6c: $\text{X} = \text{BF}_4$

Der Komplex fällt als Gemisch von zwei Stereoisomeren an. Ein trans-Isomeres (H trans zu CH_3CN) steht bei Raumtemperatur in einem 9 : 2 - Gleichgewicht mit einem cis-Isomeren (H trans zu Cl):



3.3.4.2. Struktur und Eigenschaften

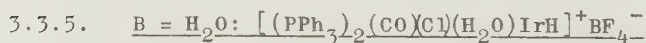
Die IR-Daten von 6c sind in Tab.4 angegeben. Das Fehlen einer Absorption unterhalb von 2068 cm^{-1} schließt die Präsenz eines cis-Isomeren (H trans zu CO; CH_3CN trans zu Cl) aus⁴⁶⁾. Die im Vergleich zu den H_2O -, Aceton-, THF-Addukten 7-9 höhere $\nu(\text{CO})$ -Bande deutet die π -Akzeptorqualität von Acetonitril an.

Die beiden Konfigurationsisomeren weisen im ^1H -NMR jeweils ein Triplet auf (vgl. Tab.3). Im gleichen Intensitätsverhältnis beobachtet man die zugehörigen Absorptionen der koordinierten CH_3CN -Gruppen.

Die Zuordnung der beiden denkbaren Konfigurationsisomeren zu den ^1H -Resonanzen machen folgende Befunde wahrscheinlich:

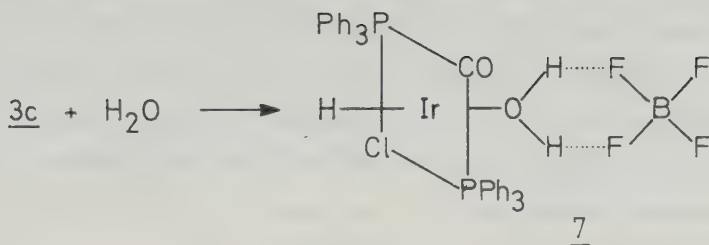
1. Synthetisiert man 6 heterogen in Pentan, so beobachtet man zu Beginn einer schnell ausgeführten NMR-Messung in CD_2Cl_2 lediglich die Signale des trans-Isomeren. Das Gleichgewicht stellt sich erst nach einigen Minuten ein.
2. Führt man die Synthese im NMR-Rohr in CD_2Cl_2 aus, beobachtet man den gleichen Effekt.

Im Komplex 3c stehen Hydrid und BF_4 -Gruppe in trans-Stellung zueinander. Zumindest bei der heterogenen Synthese sollte die Konfiguration erhalten bleiben.

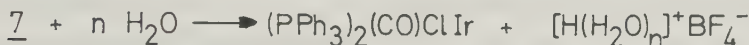


3.3.5.1. Darstellung

Wasser bildet mit 3c bei -30°C in CH_2Cl_2 den Aquo-Komplex 7:

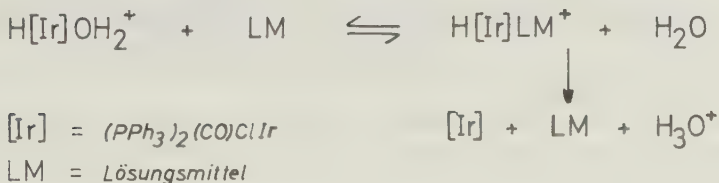


Bei Anwesenheit von überschüssigem Wasser (auch Luftfeuchtigkeit) wird 7 bei Raumtemperatur deprotoniert [vgl. Schema 2, (2a)]:



3.3.5.2. Struktur und Eigenschaften

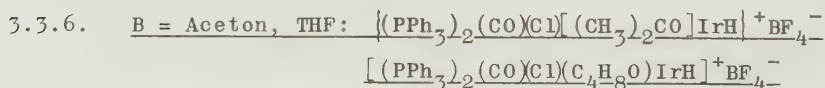
Der farblose Aquokomplex 7 zersetzt sich in koordinierenden Lösungsmitteln wie Aceton und THF (vgl. 3.3.6.). Wahrscheinlich werden die im Gleichgewicht stehenden Lösungsmittelkomplexe von freigesetztem Wasser irreversibel deprotoniert:



Die O-H-Valenzschwingung von 7 ist im Vergleich zu der von freiem Wasser bathochrom verschoben. Die symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung ⁸⁵⁾ erscheinen vergleichbar intensiv. Aus den $\nu(^{11}\text{BF})$ -Banden (Tab.5) ist ersichtlich, daß das BF_4^- -Ion über Wasserstoffbrücken doppelt an das koordinier-

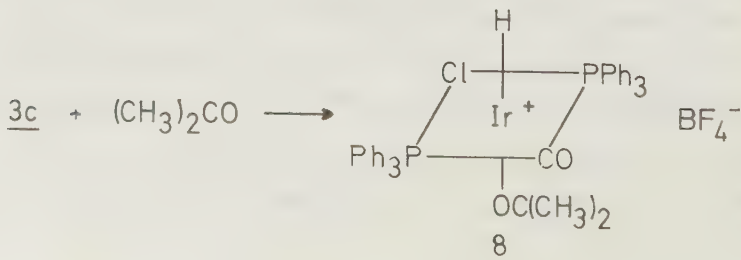
te Wasser gebunden ist. Eine qualitative Diskussion der Bindungsverhältnisse erfolgt im Zusammenhang mit weiteren Aquokomplexen (vgl. 5.2.). Im ^1H -NMR (vgl. Tab.3) beobachtet man bei tiefen Temperaturen für das hydridische Proton ein scharfes Triplett, das bei Raumtemperatur ebenso wie das Singulett des koordinierten Wassers durch einen schnellen Austausch der H_2O -Moleküle gegen das BF_4^- -Ion unschärfer wird.

Da der Aquokomplex 7 in Methylenchlorid sehr viel besser löslich ist als 3c, muß seine Synthese bei tiefen Temperaturen vorgenommen werden. Bei Raumtemperatur würde beim Fällungsvorgang laufend das schwerer lösliche 3c dem mobilen Gleichgewicht in der Lösung entzogen werden. Für die Darstellung von 3c (vgl. 2.3.) hat das zur Konsequenz, daß die im handelsüblichen Tetrafluoroborsäure-Etherat enthaltenen Wasserspuren nicht stören. Im unpolaren Solvens Benzol sind die Löslichkeitsverhältnisse anders: Wasser läßt sich durch den Fällungsvorgang nicht aus dem Komplex verdrängen.

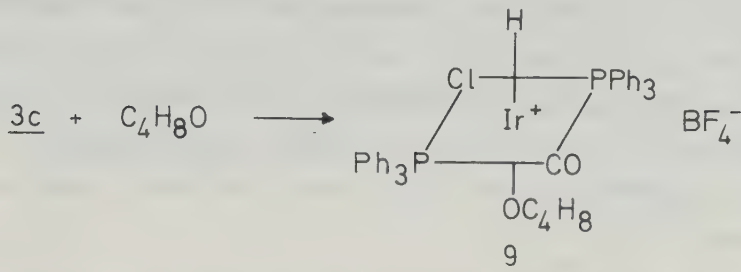


3.3.6.1. Darstellung

Die Reaktion von 3c mit Aceton liefert bei -40°C quantitativ den Acetonkomplex 8:



Die Umsetzung von 3c mit THF verläuft analog:



Im Gegensatz zur Synthese des Aquokomplexes 7 führt bei 8 und 9 Ligand-Überschuß nicht zum Hydridverlust.

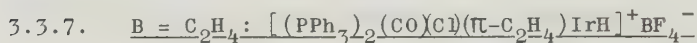
3.3.6.2. Struktur und Eigenschaften

Die Komplexe 8 und 9 fallen als farblose, feinkristalline Pulver an. Im Gegensatz zum Acetonitrilkomplex 6 sind sie äußerst feuchtigkeitsempfindlich. Sie werden auch im festen Zustand durch Wasser unter Bildung von $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$ spontan deprotoniert.

Im IR-Spektrum von 8 (Tab.4) ist die $\nu(\text{CO})$ -Bande für das koordinierte Aceton gegenüber der des freien Liganden um 58 cm^{-1} bathochrom verschoben. Die Bindungsschwächung dokumentiert die Fähigkeit der Ketogruppe, positive Ladung vom Metall abziehen.

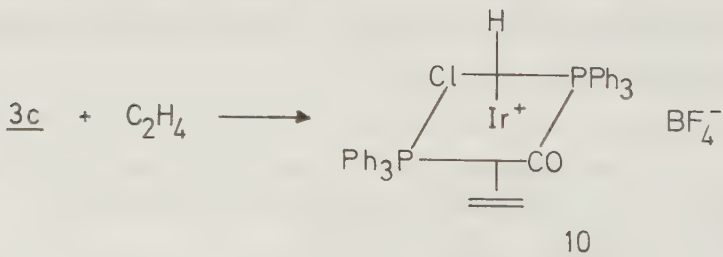
Die Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren von 8 und 9 weist wie im Falle des Aquokomplexes 7 auf einen schnellen Austausch des Aceton- (ab -15°C) bzw. des THF-Liganden (ab -20°C) mit dem BF_4^- -Ion hin. Das Triplett der Hydridabsorption wird unscharf, die wie bei 6 Hochfeld-verschobenen Absorptionen des koordinierten Liganden (vgl. Tab.3) verbreitern sich und nähern sich denen der freien Moleküle.

Aufgrund ihrer besseren Löslichkeit in CH_2Cl_2 gegenüber 3c ist eine Isolierung von 8 und 9 wiederum nur bei tiefer Temperatur möglich. 3c läßt sich durch einfaches Umkristallisieren von 8 und 9 aus CH_2Cl_2 /Pentan in Umkehrung der Bildungsreaktion bei Raumtemperatur rückgewinnen. Die Tatsache, daß der bei der Synthese von 3c freigesetzte Diethylether nicht stört, wird so verständlich (vgl. 2.3.).



3.3.7.1. Darstellung

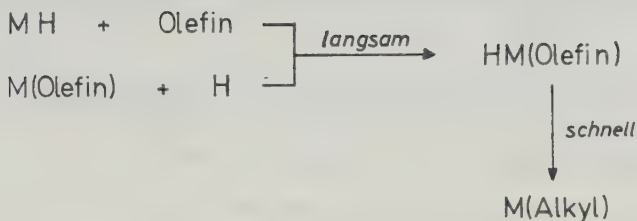
Leitet man in eine Suspension von 3c in CH_2Cl_2 bei -40°C Ethylen ein, so entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute Carbonylchloroethylenhydridobis(triphenylphosphin)iridium(III)-tetrafluoroborat:



Die Hydridoethylenpezies 10 läßt sich als farbloses, feinkristallines Pulver durch Fällen mit n-Pentan bei -60°C aus der Reaktionslösung isolieren.

Das Auftreten von Hydridoolefin-Komplexen bei der Hydroformylierung^{5,86-90}) und katalytischen Hydrierung^{4,91-92}) gilt als gesichert. Ihre Bildung stellt normalerweise den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Prozesses dar, die nachfolgende Insertion des Olefins in die Metall-Wasserstoffbindung verläuft

schnell⁹³⁾:



Aus diesem Grunde bereitet ihre Darstellung Schwierigkeiten und daher konnten bisher nur wenige Hydrido-Monoolefinkomplexe isoliert werden. Lewis et al.⁹⁴⁾ isolierten das planare Kation $(\text{PPh}_3)_2\text{HPT}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)^+$, Tebbe und Parshall⁹⁵⁾ stellten $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NbH}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)$ aus $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NbH}_3$ und Ethylen dar.

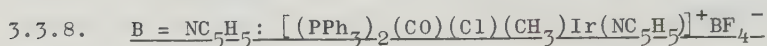
Oктаedrische d^6 -Komplexe mit Monoolefinen, wie sie bei der homogenen Katalyse auftreten, sind bisher nicht bekannt. 10 ist der erste isolierte Vertreter dieses Typs.

d^6 -Hydridometallderivate von meist cyclischen, mehrfach koordinierenden Oligoolefinen wurden häufiger gefunden⁹⁶⁻¹⁰⁰⁾.

3.3.7.2. Struktur und Eigenschaften

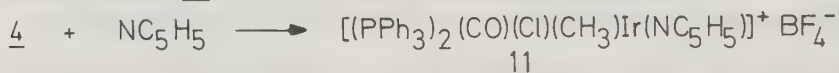
Der Komplex 10 erweist sich als äußerst feuchtigkeitsempfindlich und thermolabil. Oberhalb 0°C gibt er in Umkehrung der Bildungsreaktion Ethylen ab. Seine Konstitution läßt sich jedoch durch das ^1H -NMR-Spektrum bei tiefer Temperatur eindeutig klären. Die Protonen des koordinierten Ethylens absorbieren bei höherem Feld (vgl. Tab.3) als die von freiem Ethylen. Mit steigender Temperatur (oberhalb -20°C) verbreitert sich das Signal synchron mit dem Triplet des hydridischen Wasserstoffs und wandert zu tieferem

Feld. Verhindert man ein Entweichen des Ethylens bei höherer Temperatur, indem man das NMR-Rohr abschmilzt, so läßt sich das ursprüngliche Bild durch erneutes Abkühlen wieder herstellen.



3.3.8.1. Darstellung

Die Methylverbindung 4 bildet mit Pyridin quantitativ das komplexe Kation 11:



Das entsprechende Hydrid $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{NC}_5\text{H}_5)\text{IrH}]^+\text{BF}_4^-$ bildet sich aus 3c und Pyridin nur im Gemisch mit $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$ (vgl. 3.2.). Die Methylverbindung 4 ist also auch zur Koordination basischer Liganden geeignet.

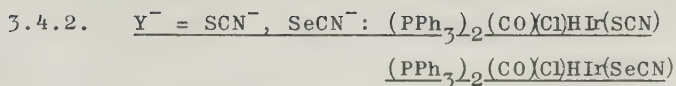
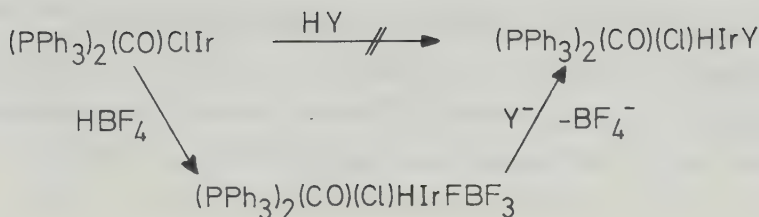
3.3.8.2. Struktur und Eigenschaften

11 fällt in farblosen Kristallen an und ist wasser- und luftstabil. Seine spektroskopischen Daten sind in den Tab.3 und 4 angegeben.

3.4. Reaktionen mit Anionen Y^- : Synthese neutraler Ir(III)-Hydride

3.4.1. Einführung

Der Ersatz der guten Abgangsgruppe BF_4^- in 3c durch ein besser koordinierendes Anion Y^- führt zu neutralen Iridium(III)-Hydriden, die formal das Produkt einer oxidativen Addition der zu Y^- konjugierten Säure HY an die Vaska-Verbindung darstellen. Auf diesem Weg sollten also Ir(III)-Hydride zugänglich sein, die durch direkte oxidative Addition nicht darstellbar sind:



3.4.2.1. Darstellung

3c setzt sich mit KSCN bzw. NaSeCN in CH_2Cl_2 heterogen zu den farblosen, kristallinen Hydriden 12 und 13 um:

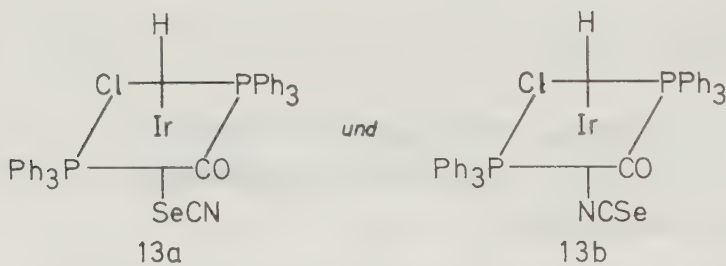


Die Darstellung von 12 und 13 aus $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$ und Selenocyanwasserstoff¹⁰¹⁾ bzw. Thiocyanwasserstoff¹⁰²⁾ dürfte aufgrund der Thermolabilität der Säuren nicht möglich sein.

Die Synthesen lassen sich durch Zusatz von Acetonitril als polarem Solvens beschleunigen und bereits bei tiefen Temperaturen durchführen (Erhöhung der Löslichkeit von NaSeCN bzw. KSCN). Durch die primäre Bildung eines Acetonitrilkomplexes 6 (vgl. 3.3.4.) wird auch die in Methylenchlorid auftretende intermediäre Bildung des Zweikernkomplexes 14 (vgl. 3.4.3.) unterdrückt.

3.4.2.2. Struktur und Eigenschaften

Selenocyanat und Thiocyanat sind ambivalente Liganden^{103,104}): Sie können entweder über das harte N- oder das weiche Se- bzw. S-Atom an das Übergangsmetall gebunden werden. Die Bindungsisomeren $(PPh_3)_2(CO)(Cl)IrXCN$ und $(PPh_3)_2(CO)(Cl)IrNCX$ können in jeweils neun stereoisomeren Formen auftreten. 13 fällt als 7:1-Gemisch der beiden Bindungsisomeren



an. Die Zuordnung der Isomeren gelingt eindeutig mit Hilfe des IR-Spektrums und der Protonenresonanz (vgl. Tab.3 und Abb.3). Für 13a ergibt sich durch Kopplung mit den cis-ständigen Phosphinen ein Triplett bei -11.4 ppm. Das Signal wird von zwei Satelliten begleitet, die durch Kopplung mit ^{77}Se (Kernspin 1/2, natürliche Häufigkeit 7,5 %; $J_{^{77}\text{SeIrH}} = 49 \text{ Hz}$) entstehen. Durch ^{31}P -Entkopplung läßt sich das Absorptionsmuster vereinfachen. Das Triplett für das Isoselenocyanat-Isomere 13b tritt bei -16,1 ppm auf. Das Signal ist durch eine endliche Kopplung mit ^{14}N verbreitert. Die chemische Verschiebung gleicht der des CH_3CN -Komplexes 6 (vgl. Tab.3). Die trans-Anordnung beider Isomeren wird weiterhin durch die relativ hohe Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden (H nicht trans zu $\text{Co}^{16,84}$) und die $\nu(\text{IrCl})$ -Absorption bei 305 cm^{-1} (Cl trans zu Co^{15}) gesichert. Die $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen für beide Isomeren entsprechen den Erwartungen: Selenocyanatkomplexe absorbieren oberhalb von 2100 cm^{-1} , Isoselenocyanate

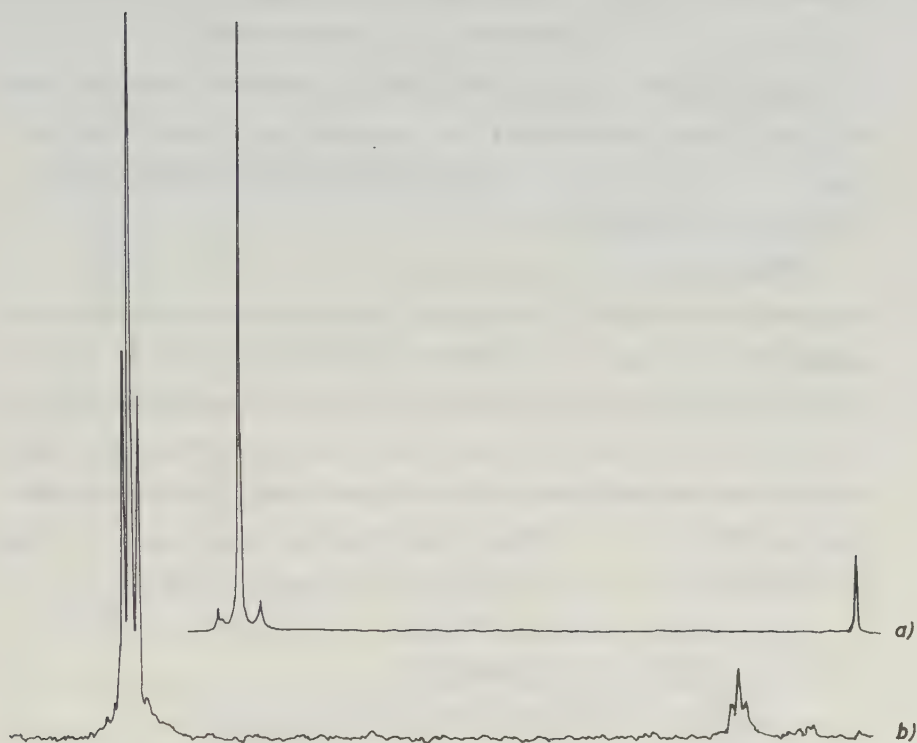


Abb. 3 ^1H -NMR-Spektrum von 13 bei hohem Feld
[a) mit, b) ohne ^{31}P -Entkopplung]

unterhalb von 2100 cm^{-1} . Es finden sich jedoch auch Gegenbeispiele in der Literatur: für den Carbonylkomplex $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{-FeNCSe}$ wird $\tilde{\nu}(\text{CN})$ mit 2107 cm^{-1} angegeben¹⁰⁸⁾.

Der Thiocyanatligand in der Verbindung 12 koordiniert über das Schwefelatom. Dafür spricht die hohe Lage¹⁰⁹⁾ der $\nu(\text{CN})$ -Bande (Tab.4).

Allgemein gilt ¹¹⁰⁾: $\tilde{\nu}(\text{CN})_{\text{M-NCS}} < \tilde{\nu}(\text{CN})_{\text{M-SCN}}$
 2040-80 2080-2120 cm^{-1}

Im ¹H-NMR-Spektrum von 12 beobachtet man neben dem Triplet für den hydridischen Wasserstoff ein benachbartes Triplet mit geringer Intensität (~ 5%), das vermutlich einem trans-konfigurierten Isomeren zuzuordnen ist.

Die Konfiguration des Hauptprodukts wird durch die $\nu(\text{IrCl})$ -Schwingung bei 267 cm^{-1} festgelegt. Sie ist hier für eine trans-Anordnung von H und Cl charakteristisch¹⁵⁾.

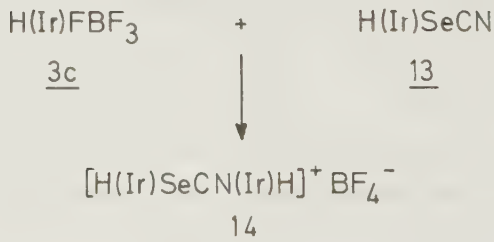
Ein Bindungsisomeres von 12, das sich in den physikalischen Daten von 12 unterscheidet, wurde von Blake und Kubota durch Addition von HCl an den Isothiocyanatkomplex $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{SCN Ir}$ synthetisiert⁴³⁾. Die Koordination des Isothiocyanatliganden bleibt dabei erhalten. Auch hier wurden Stereoisomere gefunden.

3.4.3. $\text{Y}^- = \text{SeCN}^-$ als Brückenligand



3.4.3.1. Darstellung

3c addiert 13 über das freie Elektronenpaar der Selenocyanatgruppe:



Die Bildung des Zweikernkations 14 demonstriert die Verwendbarkeit der sauren Hydride 1-3 als Bausteine bei der gezielten Synthese mehrkerniger metallorganischer Verbindungen.

3.4.3.2. Struktur und Eigenschaften

Geht man von einer trans-Anordnung der Phosphingruppen aus, sind für 14 neun verschiedene Isomere denkbar. Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich davon insgesamt vier beobachten (vgl. Tab.3). Aufgrund der $\delta(\text{IrH})$ -Verschiebung (vgl.4.) dürfte die Signalgruppe von -12,1 bis -13,7 ppm der Se-, die Gruppe von -15,25 bis -16,9 ppm der N-koordinierten Seite von 14 entsprechen. Die integralen Intensitäten der Signalgruppen sind gleich. Die Signallagen des Hauptprodukts (-12,11 ppm t; $J_{77\text{SeIrH}} = 64,7 \text{ Hz}$ und -16,8 ppm t) dürften einer beidseitigen trans-Anordnung von H und SeCN entsprechen (vgl.4.).

Die $\nu(\text{CN})$ -Bande liegt mit 2134 cm^{-1} deutlich höher als die des monomeren Selenocyanat-Komplexes 13. Die hypsochrome Verschiebung entspricht den Erwartungen für Selenocyanat-verbrückte Komplexe¹¹¹).

4. Vergleichende Betrachtung der spektroskopischen Daten der Ir(III)-Hydride:

Eine vergleichende Analyse der $\delta(\text{IrH})$ -Verschiebungen, $\nu(\text{IrH})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der mutmaßlich gleich konfigurierten Verbindungen 1-3c, 5-9 und 12-14 läßt folgende, teilweise überraschende Aussagen zu:

- 1) Die $\delta(\text{IrH})$ -Verschiebung im ^1H -NMR ist im wesentlichen nur vom zu H trans-ständigen Atom abhängig. Alle Hydride mit O-koordiniertem trans-Liganden absorbieren bei -21.6 ± 0.6 ppm; diejenigen mit N-koordiniertem bei -16.5 ± 0.5 ppm.

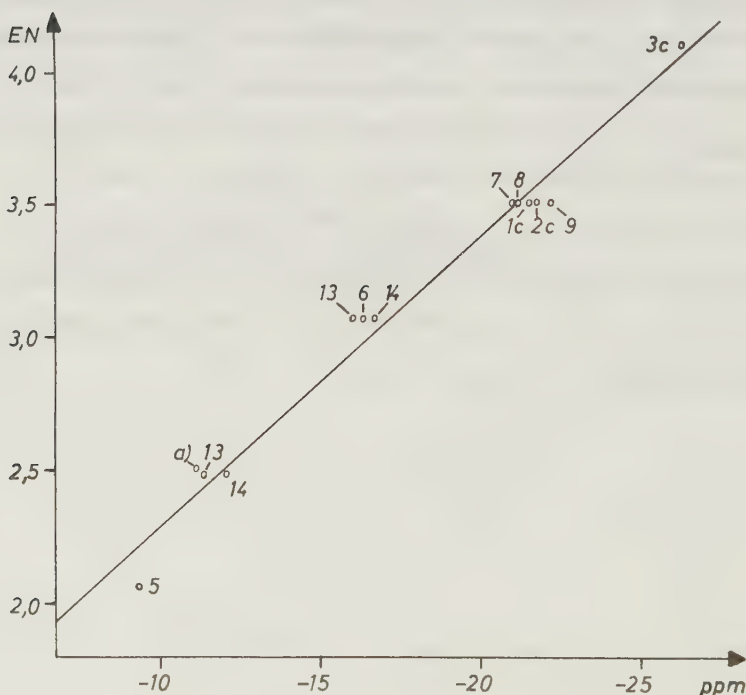


Abb. 4 $\delta(\text{IrH})$ -Verschiebungen im ^1H -NMR gegen Elektronegativität (nach Allred-Rochow¹¹⁹) der trans-ständigen Atome
a) im Handversuch hergestelltes $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})]^+\text{BF}_4^-$ [$\delta(\text{IrH}) = -11.12$ ppm]

- 2) Die chemischen Verschiebungen der homologen Hydride sind von der Ladung der Komplexe unabhängig. Neutralkomplexe mit anionischen Liganden trans zu H absorbieren im gleichen Bereich wie kationische Komplexe mit Neutralliganden, wenn das trans-ständige Atom gleich ist. Die neutralen Sulfonsäureaddukte 1c und 2c absorbieren ähnlich wie die kationischen Aquo-, Aceton- und THF-Komplexe 7-9. Gleiches gilt für die HIRNCSe-Anordnung der Hydride 13 und 14 und den CH_3CN -Komplex 6.

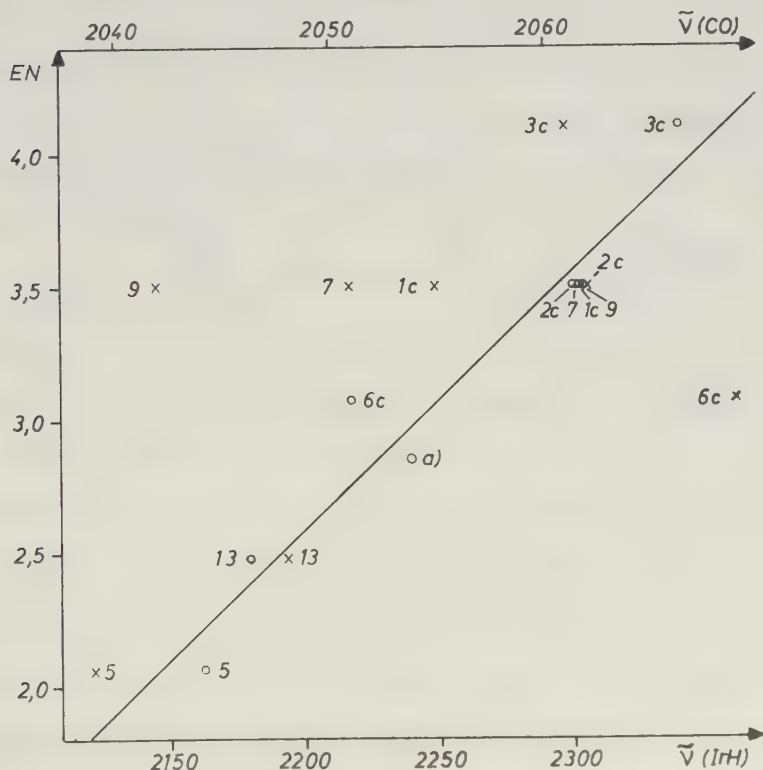


Abb. 5 $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{IrH})$ -Absorptionen im IR-Spektrum gegen Elektronegativität

a) Literaturwert⁴⁶ von $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{HIrCl}$

- 3) Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen H-Verschiebung und Elektronegativität des trans-Atoms (vgl. Abb. 4).
- 4) Die Feinabstufung der $\delta(\text{IrH})$ -Verschiebungen innerhalb der Verbindungsgruppen mit gleichem trans-Atom wird augenscheinlich von den σ -Donor-Eigenschaften des Liganden bestimmt. So gilt z.B. für die neutralen Hydride 1c und 2c sowie für die kationischen Hydride 7-9:

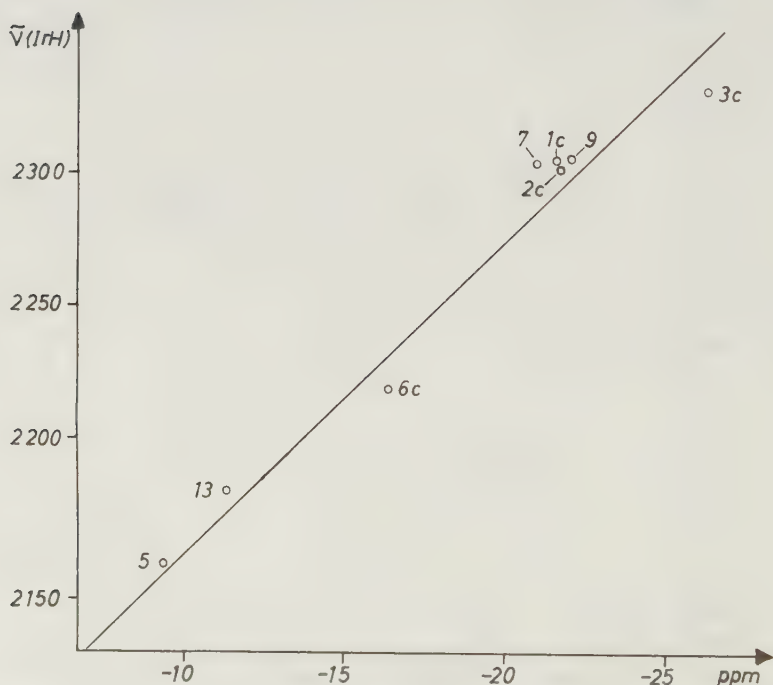
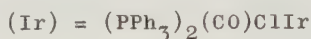
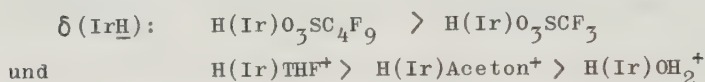


Abb. 6 $\nu(\text{IrH})$ -Absorptionen im IR-Spektrum gegen $\delta(\text{IrH})$ -Verschiebungen im ^1H -NMR

- 5) Die $\nu(\text{IrH})$ -Absorptionen im IR-Spektrum sind ebenfalls von der Elektronegativität des trans-Atoms abhängig (vgl. Abb. 5).
- 6) Dementsprechend sind $\delta(\text{IrH})$ -Verschiebung und $\nu(\text{IrH})$ -Absorption zueinander direkt proportional (vgl. Abb. 6).
- 7) Die Wellenzahlen der C-O-Valenzschwingung stehen offenbar in keinem direkten Zusammenhang mit den übrigen hier betrachteten Größen (vgl. Abb. 5).

In der Literatur sind verschiedene Versuche unternommen worden, Aussagen über die Größe der chemischen Verschiebung der H-Signale von Übergangsmetall-Hydrid-Komplexen zu machen. Buckingham und Stephens korrelierten in einem theoretischen Ansatz die chemische Verschiebung mit der Ligandenfeldstärke des trans-ständigen Liganden in oktaedrischen¹¹²⁾ und quadratisch-planaren¹¹³⁾ Systemen.

Eine Vergrößerung der Ligandenfeldstärke soll zu einem kleineren $\delta(\text{MH})$ -Wert führen. Die dabei gemachte Annahme, daß der Metall-Wasserstoff-Abstand bei Variation des trans-Liganden konstant bleibt, ist offensichtlich unzulässig. Es fanden sich dieser Theorie widersprechende Meßreihen¹¹⁴⁾.

Besonders eingehend wurden quadratisch planare Platin-Komplexe des Typs $\text{trans}-(\text{PR}_3)_2\text{LPtR}$ untersucht ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$; $\text{L} =$ variierter Ligand). Anhand spektroskopischer Meßreihen lassen sich trans-Effekt-Reihen aufstellen. Nach der allgemein akzeptierten Definition von Pidcock, Richards und Venanzi¹¹⁵⁾ ist der trans-Effekt eines Liganden die Fähigkeit, die trans-ständige Bindung im Grundzustand zu labilisieren. Von der üb-

lichen Vorstellung ausgehend, daß die Streckschwingungsfrequenz Auskunft über die Stärke der betreffenden Bindung gibt, wurden trans-Reihen für verschiedene Liganden L durch Vergleich der $\nu(\text{PtCl})$ -Schwingung für $\text{trans}-(\text{PR}_3)_2\text{LPtCl}$ ⁴⁷⁾ und der $\nu(\text{PtH})$ -Schwingung für $\text{trans}-(\text{PR}_3)_2\text{LPtH}$ ^{47,116,117)} erstellt.

Mit den $\nu(\text{PtR})$ -Schwingungen und dem trans-Effekt lassen sich auch chemische Verschiebungen der Hydrid^{47,116,117)} oder Methylgruppen¹¹⁸⁾ sowie Pt-H -^{47,117)} und Pt-C-H -Kopplungskonstanten⁸³⁾ korrelieren.

Chisholm, Clark und Manzer konnten zeigen, daß die mit den oben genannten physikalischen Daten aufgestellte trans-Reihe mit einer chemischen Substitutionsreihe aufgrund der Vernachlässigung der π -Rückbindung vom Metall zum Liganden nur bedingt identisch ist⁸³⁾.

Der Vergleich der für unser oktaedrisches System gefundenen Abstufung der $\nu(\text{IrH})$ -Banden und $\delta(\text{IrH})$ -Verschiebungen mit trans-Effekt-Reihen der Literatur ist wegen der unterschiedlichen Ligandenauswahl nur bedingt möglich. Die Reihenfolge ausgewählter Liganden:



entspricht der für das quadratisch planare System gefundenen⁸³⁾.

$\nu(\text{IrH})$ -Absorptionen im IR-Spektrum und $\delta(\text{IrH})$ -Verschiebungen im ¹H-NMR lassen sich also für unsere homologen Hydride im wesentlichen auf die σ -Donor-Eigenschaften des variierten Liganden zurückführen. Bei einer Diskussion der $\nu(\text{CO})$ -Schwingun-

gen darf das π -Akzeptorvermögen dieses Liganden jedoch nicht unberücksichtigt bleiben (vgl. Abb. 5).

Die gefundenen Zusammenhänge sind für die stereochemische Analyse der Ir(III)-Hydride von Bedeutung. $\nu(\text{IrH})$ -Banden im IR-Spektrum und $\delta(\text{IrH})$ -Verschiebungen im ^1H -NMR sind offensichtlich ein diagnostisches Mittel zur Konfigurationszuordnung. Die gefundenen Meßdaten sind mit den Strukturvorschlägen (vgl. 3.) konsistent. Anders konfigurierte Verbindungen (z.B. 2b, 12) zeigen deutliche Abweichungen von den annähernd linearen Zusammenhängen.

5. Synthese saurer Pt(II)-Komplexe:

Cl⁻-Abstraktion aus (PR₃)₂PtCl₂-

5.1. Darstellung

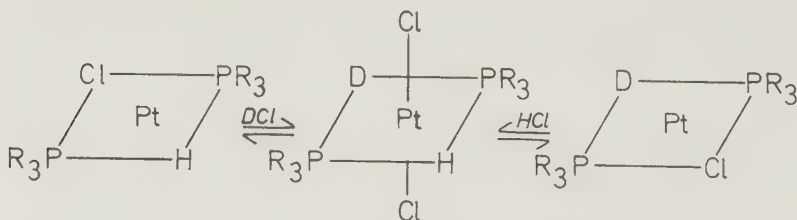
(PR₃)₂PtCl₂-Komplexe sind zur Vaskaverbindung isoelektronisch. Die Bildung saurer Pt(IV)-Hydride durch Addition von Säuren mit nicht koordinierenden Anionen wäre in Analogie zur Synthese der Hydrid-Komplexe 1-3 denkbar.

Pt(IV)-Hydride sind in der Literatur beschrieben worden¹²⁰⁾.

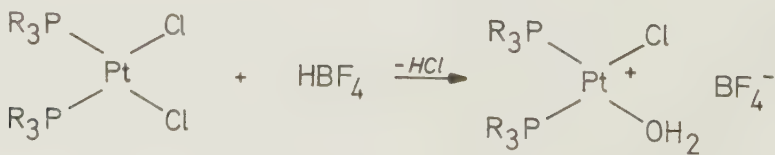
Sie verfügen über Liganden mit guten Donor-Eigenschaften.

Halpern und Falk wiesen die intermediäre Bildung von

Pt[P(C₂H₅)₃]₂Cl₂H₂ durch HD-Austausch nach¹²¹⁾:



Bei der Umsetzung von cis-(PR₃)₂PtCl₂ mit HBF₄ in Pentan erhielten wir jedoch nicht das erwartete Pt(IV)-Hydrid sondern die Pt(II)-Komplexe 15:

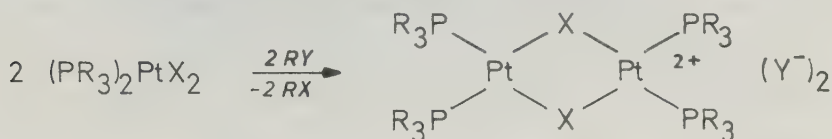


15a: R = C₄H₉

15b: R = C₂H₅

15c: R = C₆H₅

Ob bei ihrer Bildung ein Pt(IV)-Hydrid als Zwischenstufe durchlaufen wird, das sich durch Chlorwasserstoffabspaltung stabilisiert, oder ob H^+ als Gruppenabstraktionsreagens wirkt, läßt sich bei der schnellen heterogenen Reaktion nicht unterscheiden. Die Bildung kationischer verbrückter Pt(II)-Komplexe durch Gruppenabstraktion aus $(PR_3)_2PtX_2$ mit Alkylierungsmitteln^{27,122)} oder Borhalogeniden¹²³⁾ ist mehrfach beobachtet worden:



$X^- = \text{Halogenid, Pseudohalogenid}$

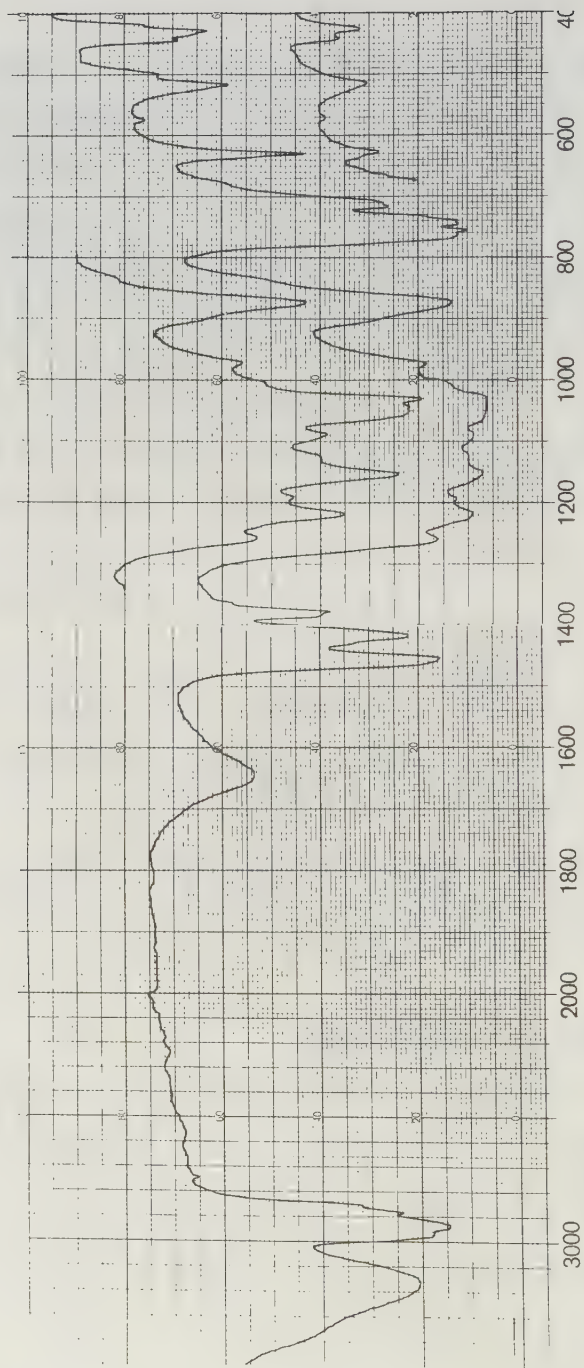
Monomere Pt(II)-Kationen wurden z.B. durch Brückenspaltung obiger Dimeren^{27,124)}, durch Umsetzung von $Pt(PR_3)_4$ mit Säuren¹²⁵⁻¹²⁷⁾ und mit der Silbersalzmethode aus Halogenidkomplexen^{31,73,83,124,128,129)} dargestellt.

Das in den Komplexen 15 enthaltene Wasser stammt im wesentlichen aus dem handelsüblichen HBF_4 -Etherat. Wasserabspaltung wie bei der Synthese von 3c (vgl. 3.3.5.2.) tritt nicht auf.

5.2. Struktur und Eigenschaften

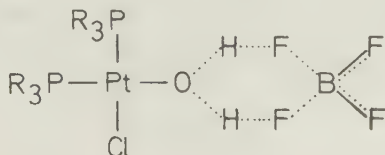
In den farblosen Aquokomplexen 15a-c bleibt die cis-Anordnung der Phosphinliganden erhalten, wie die große Intensität der $\delta(PC_3)$ -Bande bei 549 cm^{-1} im IR-Spektrum von 15c zeigt. Bei trans-Komplexen - entsprechend höherer Symmetrie - findet man nur eine geringe Intensität dieser Absorption¹³⁰⁾.

Abb. 7 IR-Spektrum von 15b



Die O-H-Streckschwingung des H_2O -Liganden ist im IR-Spektrum von 15a-c im Vergleich zu freiem Wasser stark bathochrom verschoben. Die Koordination an das kationische Komplexfragment $(\text{PR}_3)_2\text{PtCl}^+$ verleiht den Wasserprotonen stark sauren Charakter. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zum BF_4^- -Ion wird die O-H-Bindung geschwächt. Das Ausmaß der Verschiebung gibt Auskunft über die Stärke der Koordination. Die zweizählige Koordination des BF_4^- -Ions erniedrigt seine lokale Symmetrie. Der Punktgruppe C_{2v} entsprechend treten im IR-Spektrum vier $^{11}\text{B-F}$ -Valenzschwingungen auf (A_1 , B_1 , B_2 , A_1). Auffällig ist weiterhin die große Intensität der $\rho_r(\text{H}_2\text{O})$ -Schwingung. In der Literatur finden sich einige Beispiele für kationische Aquokomplexe mit doppelt gebundenem Tetrafluoroborat^{22,25,131}). Die $\nu(\text{OH})$ -, $\nu(\text{H}_2\text{O})$ - und $\nu(^{11}\text{BF})$ -Daten von 2 Mo- und Cr-Carboxylkomplexen sind gemeinsam mit denen von 7 und 15a-c im Vergleich mit freiem Wasser und NaBF_4 in Tab.5 zusammenfassend wiedergegeben.

In den Pt-Verbindungen 15a-c ist H_2O offensichtlich weitaus am stärksten koordiniert, wie die Lage ihrer O-H-Valenzschwingungen beweist. Mit dem bathochromen shift der $\nu(\text{OH})$ -Bande geht eine Verschiebung der $\nu_{\text{as}}(^{11}\text{BF})$ -Absorptionen (A_1 , B_1 , B_2) zu größeren Wellenzahlen einher (vgl. Abb.7). Die Ursache dürfte eine Verstärkung der BF-Bindungen der nicht koordinierten F-Atome durch den starken Elektronen zug der sauren Protonen sein:



Nr.	Verbindung	V(OH)	$\nu(^{11}\text{BF})$	$\rho_r(\text{H}_2\text{O})$
	H_2O ; NaBF_4	3440	1032 (F_2)	
c)	$\{[(\text{CH}_3)_3\text{P}](\text{CO})_3\text{Cr}(\text{CCH}_3)(\text{H}_2\text{O})\}^+\text{BF}_4^-$		$\begin{array}{c} \swarrow \quad \downarrow \quad \searrow \\ 1108(\text{A}_1) \quad 1055(\text{B}_1) \quad 995(\text{B}_2) \end{array}$	769(A_1) ^{a)}
d)	$\{[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})]^+\text{BF}_4^-$	3435	1129(A_1) 1050(B_1) 965(B_2)	763(A_1)
7	$\{[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})]^+\text{BF}_4^-$	3370	1108(A_1) 1052(B_1) 971(B_2)	763(A_1)
15a	$\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2\text{ClPt}(\text{H}_2\text{O})\}^+\text{BF}_4^-$	3405, 3340	1210(A_1) 1142(B_1) 1048(B_2)	^{b)} (A_1)
15b	$\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{ClPt}(\text{H}_2\text{O})\}^+\text{BF}_4^-$	3050	1219(A_1) 1153(B_1) 1048(B_2)	^{b)} (A_1)
15c	$\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{ClPt}(\text{H}_2\text{O})\}^+\text{BF}_4^-$	3185	1220(A_1) 1146(B_1) 1052(B_2)	757(A_1)
		3140		^{b)} (A_1)
a) nur Raman aktiv b) von Phosphinbanden überlagert c) Ref. 22 d) Ref. 25				

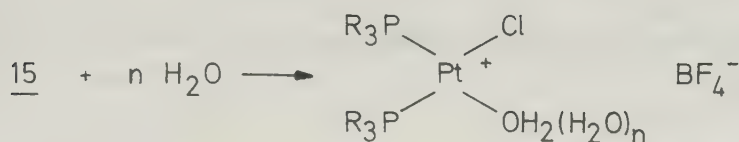
Tab. 5: $\nu(\text{OH})^-$, $\rho_r(\text{H}_2\text{O})^-$ und $\nu(^{11}\text{B-F})$ -Absorptionen der Verbindungen 7, 15 a-c, H_2O , NaBF_4 sowie zwei Vergleichsverbindungen (cm^{-1} in Nujol)

Entgegen früheren Interpretationen⁶¹⁾ ist die Größe der Aufspaltung der F_2 -Bande kein Kriterium für die Stärke der Koordination.

6. Reaktionen von $[(PR_3)_2ClPtOH_2]^+BF_4^-$

6.1. Hydratbildung

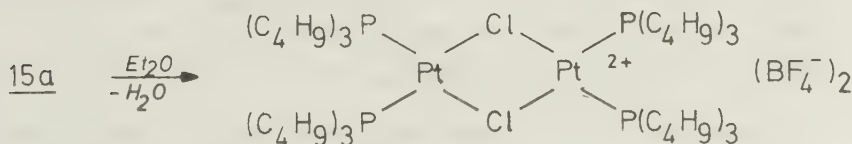
Die Aquokationen 15a-c bilden bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit kristalline Hydrate:



Je mehr H_2O -Moleküle addiert werden, umso weiter wird die $\nu(OH)$ -Bande hypsochrom verschoben. Das BF_4^- -Ion wird dabei unter Rückbildung der T_D -Symmetrie [$\nu(^{11}BF) = 1049 \text{ cm}^{-1} (F_2)$] freigesetzt.

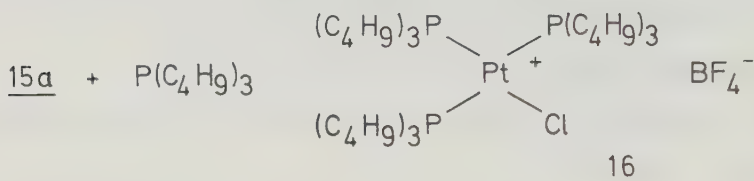
6.2. Dimerisierung

Die Platin-Aquokationen sind nur in Kohlenwasserstoffen stabil. Bereits im wenig polaren Diethylether dimerisieren sie unter Wasserabgabe zu den bekannten¹²³⁾ Halogenid-verbrückten Komplexen:



6.3. Substitution des H₂O-Liganden

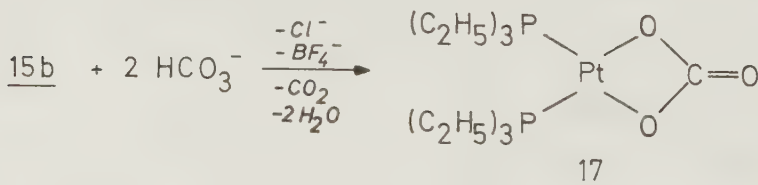
Das koordinierte Wasser läßt sich gegen stärkere Liganden austauschen. Tributylphosphin bildet mit 15a in Pertan den Trisphosphinkomplex 16.



Komplexe dieses Typs mit anderen Phosphinen sind bereits bekannt¹³²⁾.

6.4. Umsetzung mit HCO₃⁻

Läßt man auf 15b wässrige HCO₃⁻-Lösung einwirken, so entsteht in einer heterogenen Reaktion 17:

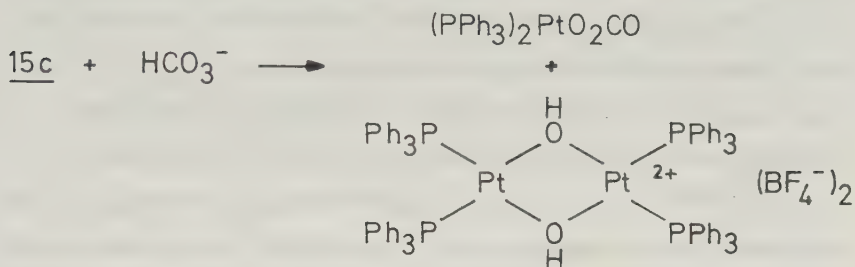


Der Platin-Carbonatokomplex läßt sich anhand seines IR-Spektrums [$\nu(\text{CO})$: 1660, 1635, 1611 cm⁻¹] und seines ³¹P-NMR-Spektrums (3,1 ppm s mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten $J_{195\text{PtP}} = 3470$ Hz in CDCl₃; Standard H₃PO₄) identifizieren. 17 ist auch aus [P(C₂H₅)₃]₂PtCl₂ mit Ag₂CO₃ darstellbar¹³³⁾.

Ein homologer Komplex wurde auch durch Addition von Kohlenmonoxid an koordinierten Sauerstoff synthetisiert¹³⁴⁾:



15c bildet mit HCO_3^- den Carbonatkomplex im Gemisch mit einer bekannten^{135,136)} OH-Verbrückten Spezies:



C Reaktionen kationischer Olefinkomplexe mit Carbonylmetall- anionen

1. Einführung

Die Reaktivität kationischer Olefinkomplexe gegenüber organischen Nucleophilen ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Die "Umpolung"¹³⁷⁾ des Olefins durch die Lewis-saure Metallkomponente ermöglicht die Addition von Nucleophilen, ein auch in der Technik wesentliches Reaktionsprinzip.

Besonders eingehend untersucht wurden Komplexe des Typs $[(\pi-C_5H_5)(CO)_nM(\pi-C_2H_4)]^+$ ($M = Fe: n = 2^{138}$; $M = Mo, W: n = 3^{139,140}$). Die Addition von Carbonylmetallanionen an kationische Ethylen-Komplexe sollte zu Ethylen-verbrückten Metallderivaten führen. Masters¹⁴¹⁾ formuliert diesen Komplexotyp als Zwischenstufe bei der Fischer-Tropsch-Synthese. Ellis¹⁴²⁾ postuliert die grundsätzliche Instabilität einer solchen Spezies. Neben den oben erwähnten Olefinkomplexen bietet sich als Substrat für die Synthese solcher Brücken auch das Hydrid 10 an, in dem Ethylen durch das saure $[(PPh_3)_2(CO)ClIrH]^+$ -Fragment acidifiziert ist.

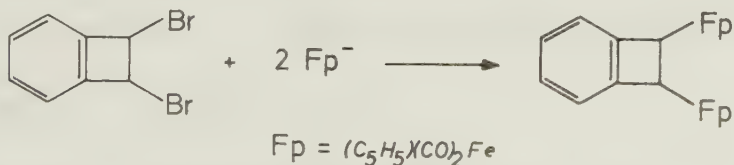
2. Literaturübersicht

Als besonders vielseitiges Standardverfahren zur Synthese von Übergangsmetallalkylkomplexen hat sich die oxidative Addition von Alkylhalogeniden RX an elektronenreiche Metallkomponenten bewährt. Die Reaktionen von Carbonylmetallanionen mit RX stellen den wohl häufigsten Spezialfall dieses Verfahrens dar:



Auf diese Weise wurden bereits in den Jahren 1956-60 Carbonylalkylkomplexe von Fe, Cr, Mo, W¹⁴³⁾, Mn^{144,145)}, Re¹⁴⁶⁾ und Co¹⁴⁷⁾ synthetisiert. Eine Vielzahl von Alkylkomplexen mit funktionellen Gruppen ist ebenfalls durch diese Methode zugänglich¹⁴⁸⁾.

Die Anwendbarkeit der "Kochsalzmethode" bei der gezielten Synthese von Alkylbrücken ist jedoch beschränkt. Bis(halogeno)-alkane $X(CH_2)_nY$ reagieren mit $(\pi-C_5H_5)(CO)_3M^-$ ($M = Mo, W$; $X, Y = Cl, Br, J$) lediglich zu den Halogenoalkylverbindungen $(\pi-C_5H_5)(CO)_3M(CH_2)_nX^{149)}$. Das bei der Umsetzung von $Mn(CO)_5^-$ mit $Br(CH_2)_3Br$ isolierte $(CO)_5Mn(CH_2)_3Mn(CO)_5^{150)}$ erwies sich als Carbenkomplex¹⁵¹⁾; $Re(CO)_5^-$ bildet bei der entsprechenden Reaktion ebenfalls keine Brücken¹⁵²⁾. Das besonders nucleophile¹⁵³⁾ $(\pi-C_5H_5)(CO)_2Fe^-$ setzt sich mit Dibromiden $Br(CH_2)_nBr$ zu den σ -Alkyl-verbrückten Komplexen des Typs $(\pi-C_5H_5)(CO)_2Fe(CH_2)_nFe(CO)_2(\pi-C_5H_5)$ für $n = 3, 4, 5$ um¹⁵⁴⁾. Für $n = 2$ fallen lediglich die Zerfallsprodukte $[(\pi-C_5H_5)(CO)_2Fe]_2$ und Ethylen an. King nutzte den antiaromatischen Charakter des bei einem Zerfall entstehenden Vierrings im Benzocyclobuten zur Synthese eines formalen 1,2-Bis(carbonylmethyl)ethan-Derivates¹⁵⁵⁾:

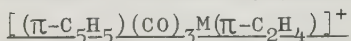


Perfluoriertes Ethylen kann im Gegensatz zu C_2H_4 in die Metall-Metall-Bindung von Cobaltcarbonyl eingeschoben werden^{156,157)}, ebenso in die Mangan-Zinn-Bindung von $(CO)_5MnSn(CH_3)_3^{158)}$.

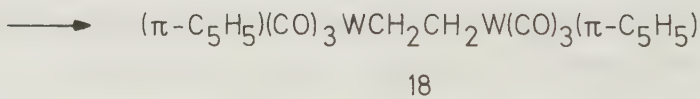
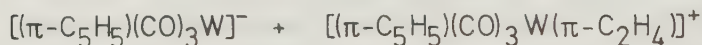
Ein 1,2-bis(Zirkon)-substituiertes Ethan $(C_2H_5)_3AlCl(\pi-C_5H_5)_2-ZrCH_2CH_2Zr(\pi-C_5H_5)_2ClAl(C_2H_5)_3$ wurde von Sinn et al. beschrieben¹⁵⁹). Es zeichnet sich durch ungewöhnlich kleine Zr-C-C-Bindungswinkel ($75,9^\circ$) aus.

3. Synthese ethylenverbrückter Komplexe

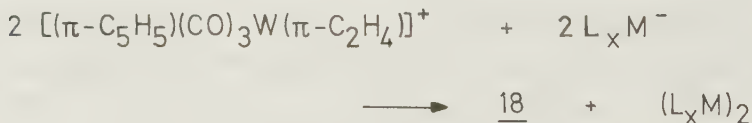
3.1. Addition von $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3M]^-$ ($M = Mo, W$) an



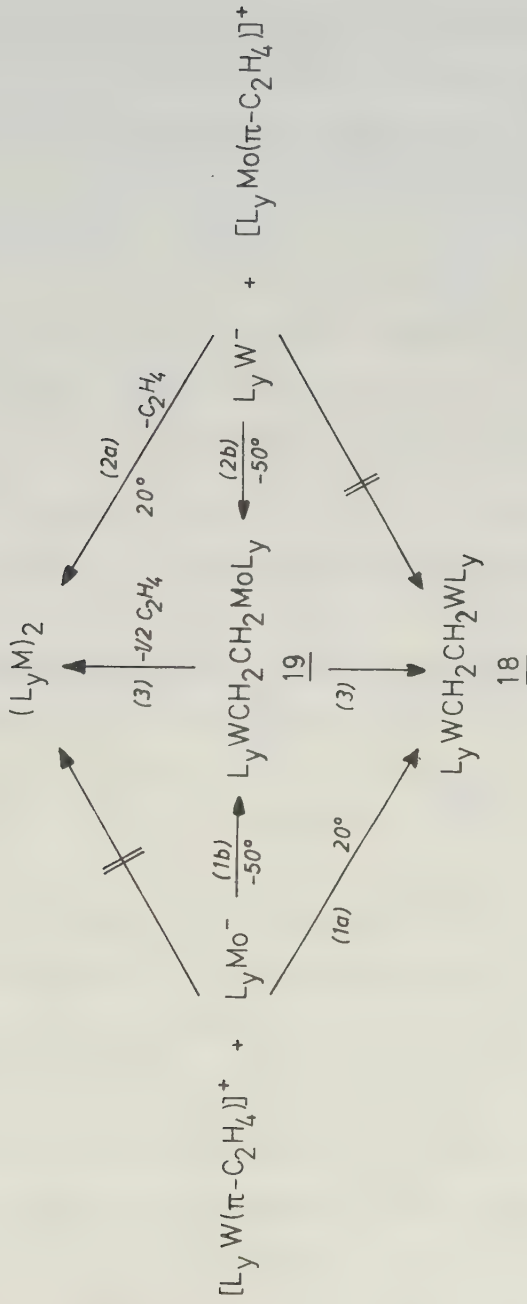
$[(\pi-C_5H_5)(CO)_3W(\pi-C_2H_4)]^+BF_4^-$ setzt sich bei $20^\circ C$ in THF/ CH_3CN oder Dimethylformamid mit $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3W]^-K^+$ quantitativ zu dem Ethylen-verbrückten Komplex 18 um:



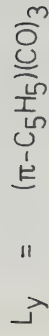
Setzt man den kationischen Wolframolefin-Komplex mit den Anionen $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3Mo]^-$, $[(\pi-C_5H_5)(CO)_2Fe]^-$ um, so bildet sich ebenfalls quantitativ (bezogen auf den eingesetzten Olefinkomplex) unter Oxidation der Carbonylanionen zu dimeren Neutralverbindungen die Wolframspezies 18 [vgl. auch Schema 3, (1a)]:



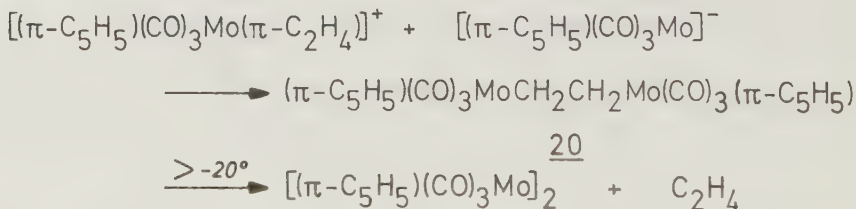
Bei Raumtemperatur werden bei der Umsetzung des analogen Mo-Kations $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3Mo(\pi-C_2H_4)]^+$ mit den vorgenannten Anionen



SCHEMA 3



weder eine 18 entsprechende Mo-Verbindung noch bei der Reaktion mit $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]^-\text{K}^+$ der Wolfram-Komplex 18 selbst erhalten, sondern es entstehen die dimeren Neutralkomplexe $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und Ethylen [Schema 3, (2a)]. Arbeitet man hingegen bei -50°C , so erhält man aus den Umsetzungen (1b) und (2b) die gemeinsame Zwischenstufe 19, die sich bei dieser Temperatur aufarbeiten läßt, und für schnell ausgeführte analytische Messungen im festen Zustand hinreichend stabil ist. 19 zersetzt sich beim Auftauen in Suspension in den symmetrischen W-Komplex 18 und $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$ unter Abspaltung eines halben Äquivalentes Ethylen (3). Das symmetrische Ethylenderivat des Molybdäns 20 läßt sich ebenfalls bei tiefer Temperatur isolieren, zersetzt sich jedoch auch im festen Zustand schon ab -20°C unter Ethylenverlust:



Die Reaktion (2a) kann nicht über 19 ablaufen, da in diesem Fall gemäß (3) auch der stabile Komplex 18 entstehen sollte. Die kationischen Olefinkomplexe des Molybdäns und Wolframs zeigen somit bei Raumtemperatur gegenüber Carbonylmetallanionen unterschiedliche Reaktivität. Der Molybdänkomplex wird unter C_2H_4 -Substitution am Metall angegriffen, während beim Wolfram-Analogen nucleophile Addition des Anions am Ethylenliganden erfolgt.

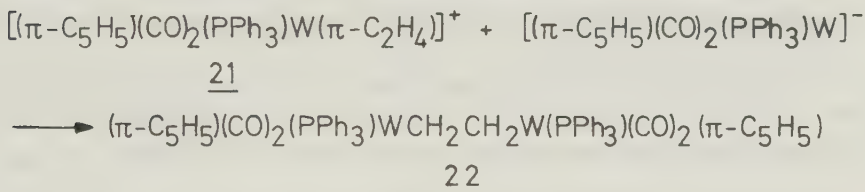
Alkyl-substituierte Ethylenbrücken des obigen Typs erweisen sich als instabil. Ein bei der Umsetzung von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{tC}_3\text{H}_6)]^+$ ¹⁶⁰⁾ mit $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]^-$ bei -50°C anfallender gelber Nieder-

schlag entzieht sich wegen seiner extremen Instabilität (Zersetzung $> -40^{\circ}\text{C}$) der Charakterisierung.

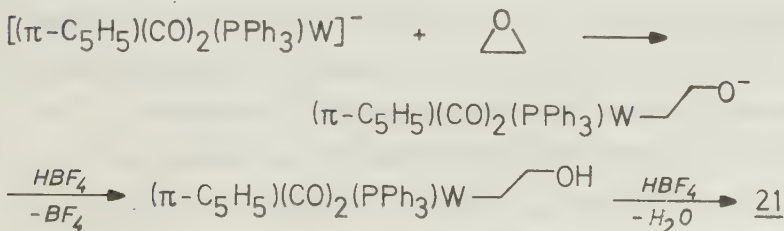
3.2. Addition von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{W}]^-$ an $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{W}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$

Durch Einführung einer Phosphingruppe anstelle eines CO-Liganden sollte sich die Löslichkeit von 18 erhöhen lassen. Von Interesse wäre auch die Auswirkung einer solchen Substitution auf die Stabilität des Komplexes.

Triphenylphosphin setzt sich jedoch mit 18 zu einer breiten, nicht differenzierbaren Palette von Produkten um. Neben mono- und di-Substitution von CO tritt auch CO-Insertion¹⁶¹⁾ in die Metall-Alkylbindung auf. Zur direkten Synthese von 22 aus $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{W}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$ (21) und $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{W}]^-$



stellten wir 21 durch Ringöffnung von Oxiran mit dem Phosphin-substituierten Wolfram-Anion und nachfolgender saurer Hydrolyse dar:



Die Synthese von 21 lehnt sich eng an die Darstellung von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$ nach Rosenblum an¹⁶²⁾.

3.3. Addition von $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ an $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$ (M = Mo, W)

Die Komplexe 18 und 19 sind in festem Zustand stabil, zersetzen sich jedoch, soweit es ihre geringe Löslichkeit zuläßt, in Lösung spontan. Rhenium-Alkylverbindungen¹⁶³⁾ sind als besonders stabil bekannt. Connor et al.¹⁶⁴⁾ bestimmten kalorimetrisch die Bildungsenthalpie von $(\text{CO})_5\text{ReCH}_3$ und $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$ und berechneten daraus die Dissoziationsenergien

$$\begin{aligned} D(\text{CH}_3\text{-Mn}) &= 1/2 D (\text{Mn-Mn}) + 18.5 \text{ kcal mol}^{-1} \\ \text{und } D(\text{CH}_3\text{-Re}) &= 1/2 D (\text{Re-Re}) + 30.8 \text{ kcal mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Je nach eingesetzten Literaturdaten für $D (\text{M-M})$ ^{165,166)} ergibt sich daraus

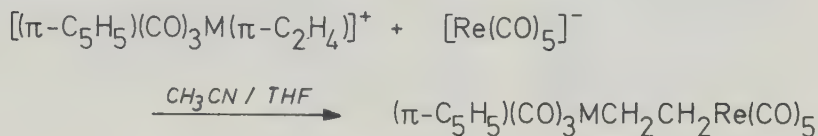
$$\Delta D(\text{CH}_3\text{-M}) = D(\text{CH}_3\text{Re}) - D(\text{CH}_3\text{Mn}) = 22.3 \text{ bis } 25.3 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

$(\text{CO})_5\text{Re}$ -Alkyl-Bindungen sollten also sehr viel stärker als $(\text{CO})_5\text{Mn}$ -Alkyl-Bindungen sein. Daher bietet sich der $(\text{CO})_5\text{Re}$ -Rest als Übergangsmetallkomponente für Ethylen-verbrückte Komplexe an.

Vergleichsdaten zu $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}]$ -Alkylverbindungen sind leider nicht verfügbar¹⁶⁷⁾. Die gegenüber den Molybdän-Verbindungen erhöhte Stabilität der Wolfram-Ethylen-Derivate entspricht jedoch den Erwartungen. Innerhalb der VI. Nebengruppe bildet Wolfram die stärksten Metall-Kohlenstoff-Bindungen aus¹⁶⁸⁾.

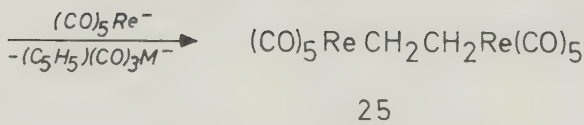
Da $[\text{Re}(\text{CO})_5(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$ nur unter drastischen Bedingungen und in schlechten Ausbeuten zugänglich ist¹⁶⁹⁾, synthetisierten wir

$(\text{CO})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ aus $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)
und zwei Äquivalenten Pentacarbonylrhenat:



23: M = Mo

24: M = W



Die Zwischenstufen 23 und 24 lassen sich aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit bei tiefer Temperatur isolieren, jedoch ist nur 24 bei Raumtemperatur in Substanz stabil. In Lösung zersetzen sie sich spontan, wobei sich NMR-spektroskopisch 25 nachweisen läßt.

3.4. Struktur und Eigenschaften

Die $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CH}_2)$ -Absorptionen der Ethylen-verbrückten Komplexe sind in Tab.6 wiedergegeben. Die Multiplizität der Banden entspricht der für die jeweilige lokale Symmetrie erwarteten. 18 zeigt in Übereinstimmung mit lokaler C_{3v} -Symmetrie zwei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (A_1 , E); 25 weist entsprechend der C_{4v} -Symmetrie des $(\text{CO})_5\text{Re}$ -Rests drei scharfe CO-Banden auf (2 A_1 , E). Das Raman-Spektrum zeigt zusätzlich die B_1 -Absorption (Abb.8).

Nr.	Verbindung	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CH}_2)$
18	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$	1990 vs 1888 vs br a)	2929 m 2841 w a)
19	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$	1990 vs 1950 s 1890 vs br a)	2940 sh 2931 m 2842 w a)
21	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]^+\text{BF}_4^-$	1986 s 1907 vs b)	
22	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{CH}_2-]_2$	1906 s 1832 vs b)	2970 m 2945 w 2925 w b)
24	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{CH}_2)_2\text{Re}(\text{CO})_5$	2115 vs 2045 s 2032 s 1980 vs br 1895 vs br a)	2935 m 2908 m 2842 vw 2827 w a)
25	$(\text{CO})_5\text{Re}(\text{CH}_2)_2\text{Re}(\text{CO})_5$	2111 m 2012 vs 1979 s c)	2903 m 2824 w d)
a) In KBr b) In CH_3CN c) In C_6H_{12} d) In CCl_4			

Tab. 6: $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CH}_2)$ -Absorptionen (cm^{-1}) von Ethylenkomplexen

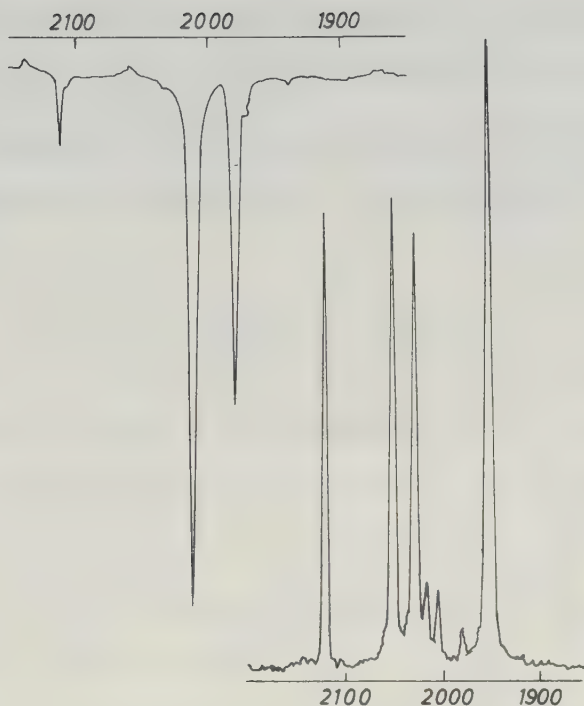
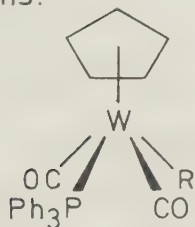


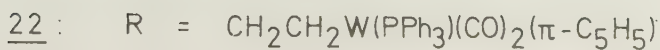
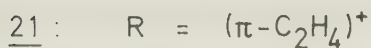
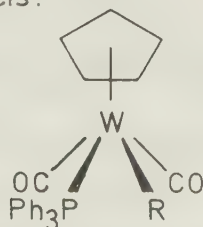
Abb. 8 IR- (in C_6H_{12}) und Raman-Spektrum (fest) von 25 im Carbonylbereich

Für 21 und 22 sind zwei Konfigurationsisomere denkbar:

trans:



cis:



Die symmetrische C-O-Schwingung in den IR-Spektren der Dicarbone 21 und 22 ist deutlich intensiver als die höhergelegene asymmetrische. Aus den relativen Intensitäten läßt sich der (CO)-W-(CO)-Winkel berechnen^{170,171}). Die hier beobachteten Verhältnisse deuten auf eine trans-Stellung der (CO)-Gruppen hin (vgl. Abb. 9).

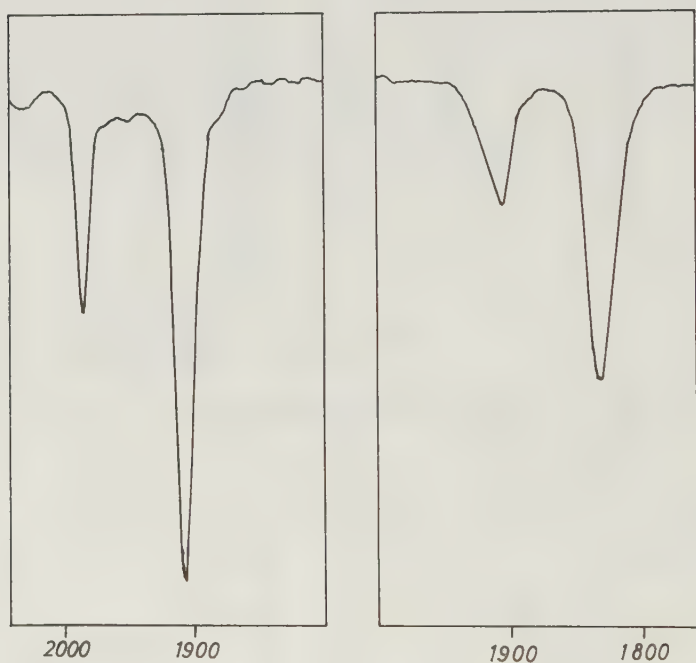


Abb. 9 IR-Spektren von 21 und 22 in Carbonylbereich

Die CO-Absorptionsmuster für die asymmetrisch-substituierten Ethanderivate sind erwartungsgemäß komplizierter.

Bei der Zersetzung von 18, 19 und 20 im Massenspektrometer werden Ethylen, das durch Hochauflösung der Massenzahl 28 von CO und N₂ unterschieden werden kann, und die entsprechenden

dimeren Komplexe $[\text{M}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ sowie deren Fragmente gefunden. 24 zerfällt bei der Thermolyse in die Ionen von 25, $[\text{W}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ und Ethylen.

Das Massenspektrum des bei der Meßtemperatur thermisch beständigen 25 weist als Ionen höchster Masse $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{C}_2\text{H}_4^+$ (m/e 651.894) und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (m/e 651.858) mit ungefähr gleicher Intensität auf, sowie die durch CO-Verlust entstehenden Bruchstücke. Außerdem wird $(\text{CO})_5\text{ReC}_2\text{H}_4^+$ beobachtet.

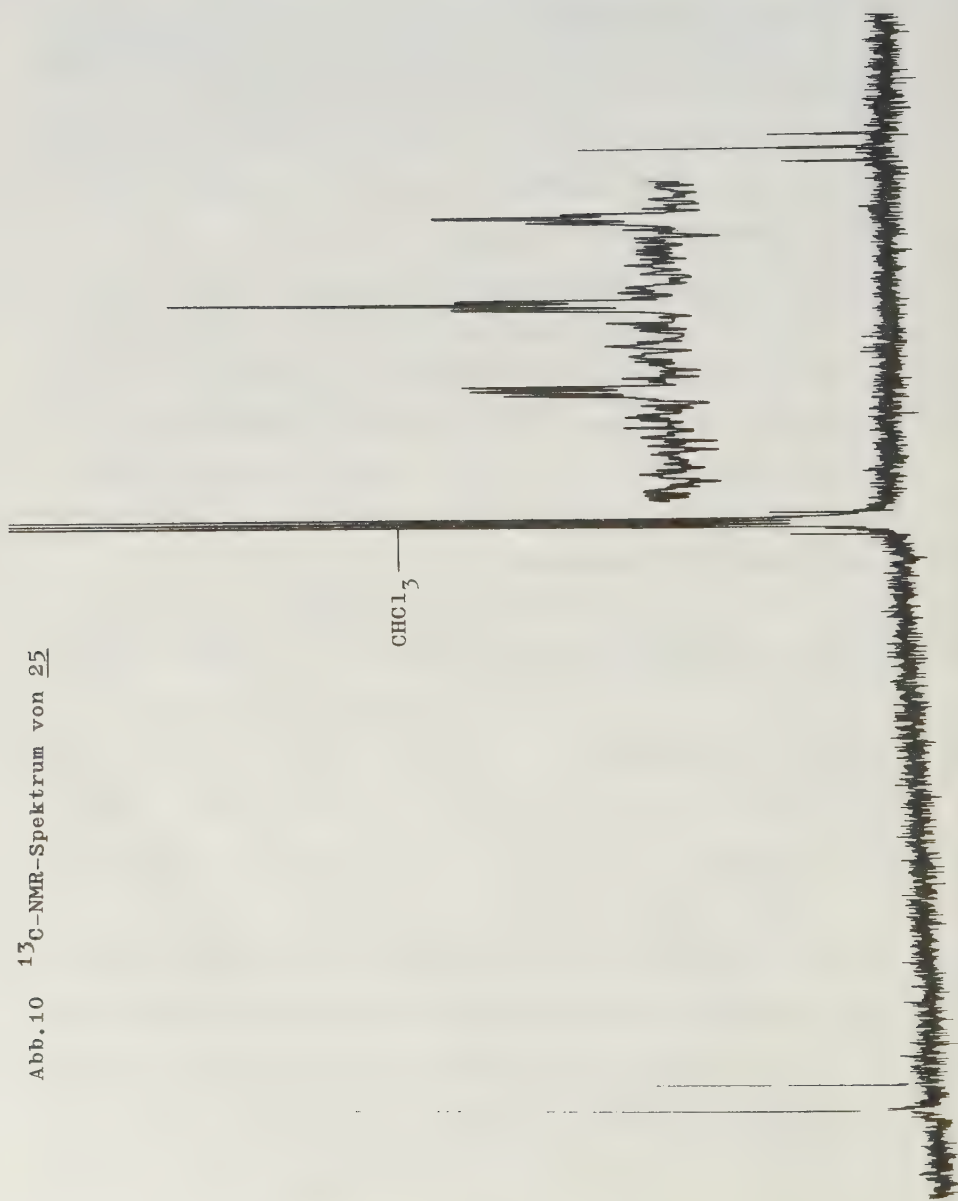
Die Cyclopentadienyltricarbonyl-Verbindungen sind aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit bzw. Instabilität der NMR-Spektroskopie nicht zugänglich. Der phosphinhaltige Komplex 22 ist besser löslich. Er erweist sich als extrem lichtempfindlich und gibt bei Raumtemperatur in Lösung innerhalb einiger Minuten Ethylen ab. Seine ^1H -NMR-Daten sind gemeinsam mit denen von 21 und 25 in Tab.7 angegeben.

Nr.	Verbindung	$\delta(\text{C}_2\text{H}_4)$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	Lösungsmittel
21	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{W}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]^+\text{BF}_4^-$	3.35 d $J_{31\text{PWCH}}=2.5 \text{ Hz}$	5.48 d $J_{31\text{PWCH}}=2 \text{ Hz}$	CD_3CN
22	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{WCH}_2]_2$	2.56 s br	4.83 s br	CD_2Cl_2
25	$[(\text{CO})_5\text{ReCH}_2]_2$	2.02 s		CD_2Cl_2

Tab. 7 ^1H -NMR-Daten von 21, 22 und 25 (in ppm; Tetramethylsilan als interner Standard)

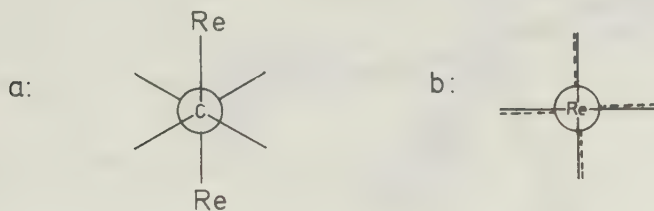
Die ^{31}P -W-($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$)-Kopplung sowie die ^{31}P -W-($\pi\text{-C}_2\text{H}_4$)-Kopplung im ^1H -NMR-Spektrum von 21 unterstützen die oben aufgrund des IR-Spektrums getroffene Konfigurationszuordnung. Sie sind für cis-Isomere dieses Verbindungstyps normalerweise unauflösbar klein¹⁷²⁾.

Abb. 10 ^{13}C -NMR-Spektrum von 25



Die relativ große Breite der Absorptionen von 22 läßt auf Konformationsisomerie schließen, Kopplungen sind nicht aufgelöst. Abb.10 gibt das ^{13}C -NMR-Spektrum von 25 wieder. Die chemischen Verschiebungen [$\delta(^{13}\text{C}\text{O})_{\text{äquatorial}}$: 187.3 ppm; $\delta(^{13}\text{C}\text{O})_{\text{axial}}$: 182.4 ppm; $\delta(\text{CH}_2)$: 6.4 ppm mit $J_{\text{H}^{13}\text{C}} = 133.3$ Hz und $J_{\text{HC}^{13}\text{C}} = 6.4$ Hz in CDCl_3 rel. zu TMS] der ^{13}C -Absorptionen gleichen denen für $(\text{CO})_5\text{ReCH}_3$ [$\delta(^{13}\text{C}\text{O})$: 185.2, 181,3 ppm; $\delta(^{13}\text{CH}_3)$: -38.0] gemessen¹⁷³⁾. Die Ethylenkohlenstoffe in 25 sind offenbar weniger stark abgeschirmt als der Alkylkohlenstoff in der Methylverbindung.

Abb. 11 gibt die durch Röntgenbeugung ermittelte Struktur von 25 wieder¹⁷⁴⁾. Bei einer Aufsicht auf die C-C-Achse des Brückenliganden befinden sich die $(\text{CO})_5\text{Re}$ -Reste zueinander in trans-Stellung, das bismetallierte Ethan liegt in der gestaffelten Konformation vor (a). Legt man eine Achse durch die beiden Re-Atome, so stehen die Carbonylliganden auf Deckung (b):



Die von den vier äquatorialen CO-Liganden gebildete Ebene ist in Richtung zur Brücke verschoben. Der ReCC -Winkel wurde zu 121° , der C-C-Abstand der Brückenatome zu $1.43 \text{ \AA}$ bestimmt. Der Rhenium- CH_2 -Abstand beträgt $2.23 \text{ \AA}$. Die anisotropen thermischen Parameter der Brückenatome weisen auf eine leichte Drehschwingung hin, die zu einer Aufweitung des ReCC -Winkels und zu einer Verkürzung des

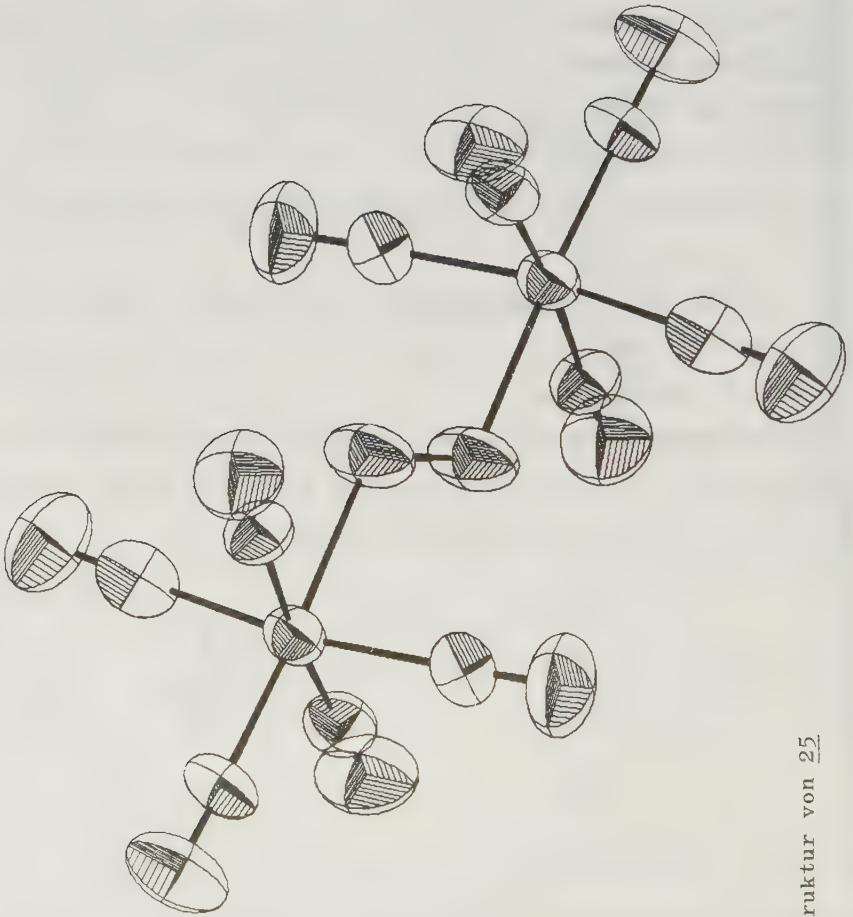
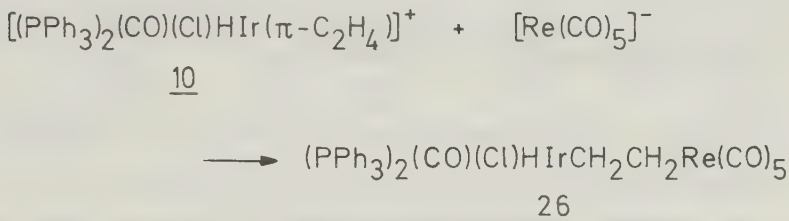


Abb. 11 Struktur von 25

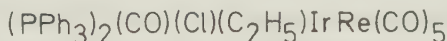
C-C-Abstands führt. Die Daten sind daher mit Vorsicht zu interpretieren.

3.5. Umsetzung von $[(PPh_3)_2(CO)Cl(\pi-C_2H_4)IrH]^+$ mit $[(CO)_5Re]^-$

Bei der Umsetzung des Hydridoethylenkomplexes 10 mit Pentacarbonylrhenat bei $-50^\circ C$ in THF läßt sich ein thermolabiles kristallines, gelbes Pulver isolieren, das sich aufgrund seiner Instabilität in Lösung nicht weiter charakterisieren läßt. Wir ordnen dem Komplex die Struktur 26 zu.



26 zersetzt sich beim Auftauen unter Farbvertiefung in einer reduktiven Eliminierung in die Vaska-Verbindung und Pentacarbonyl-ethylenrhenium¹⁷⁵⁾, das sich eindeutig im Massenspektrometer nachweisen läßt (M^+ : m/e 355,97; ber. 355,967). Denkbar wäre für 26 auch eine Struktur mit Metall-Metall-Bindung:

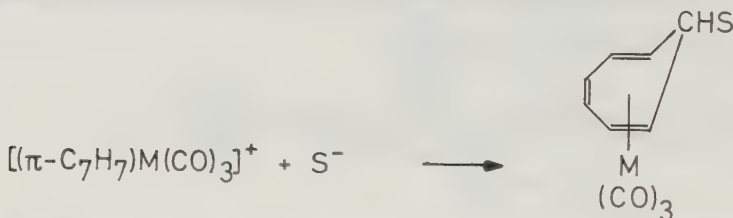


Ethylen wäre unter dem "Druck" des nucleophilen Anions in die Ir-H-Bindung inseriert. Gegen diesen Strukturvorschlag spricht, daß es uns nicht gelang, Verbindungen dieses Typs durch Umsetzung von 3c oder 4 mit Carbonylanionen direkt zu synthetisieren (vgl. Kap. 3.2.1.).

4. Reaktionen kationischer Aromatenkomplexe mit Carbonylmetallanionen

4.1. Umsetzung von $[(\pi-C_7H_7)(CO)_3M]^+BF_4^-$ ($M = Cr, Mo, W$) mit Carbonylmetallanionen

Tricarbonyltropyliumkationen addieren Nucleophile S^- unter Bildung von substituierten Cycloheptatrienverbindungen¹⁷⁶⁾:

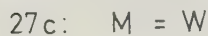
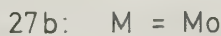
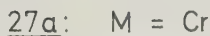
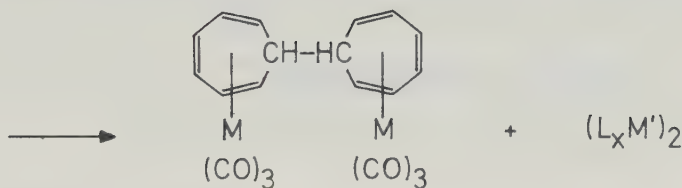
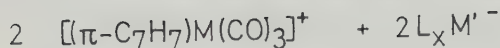


Durch Addition von Carbonylanionen wäre der gezielte Aufbau von Mehrkernverbindungen mit verbrückenden Kohlenwasserstoffliganden denkbar. Carbonylmetallanionen L_XM^- wirken jedoch gegenüber den Tropyliumkomplexen als Reduktionsmittel. Bei der Umsetzung von

- $[(\pi-C_7H_7)(CO)_3Cr]^+$ mit $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3W]^-$
- $[(\pi-C_7H_7)(CO)_3Mo]^+$ mit $[(CO)_5Mn]^-$
- $[(\pi-C_7H_7)(CO)_3W]^+$ mit $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3W]^-$

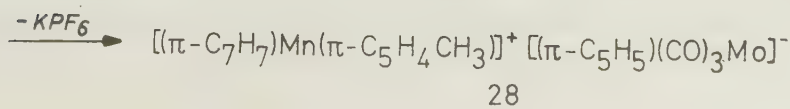
entstehen die Dicycloheptatrienylbis(metalltricarbonyl)-Verbindungen 27a-c. Die Carbonylmetallanionen werden bei der Reaktion zu den Dimeren $(L_XM)_2$ oxidiert.

Das freie Tropyliumkation wird von komplexen Anionen in gleicher Weise zu $C_{14}H_{14}$ reduziert^{177,178)}.



4.2. Umsetzung von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)]^+\text{PF}_6^-$ mit Carbonylmetallanionen: Bildung komplexer Salze

Der kationische Sandwich-Komplex $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)]^+$ verhält sich gegenüber Carbonylmetallanionen anders als die Carbonyltropyliumverbindungen. Der aromatische Charakter der π -gebundenen Kohlenwasserstoffe bleibt bei der Reaktion mit Cyclopentadienyltricarbonylmolybdat erhalten. Anstelle einer Addition, bei der eine Kohlenwasserstoffbrücke gebildet würde, oder einer Reduktion nach oben beschriebenen Muster entsteht das komplexe Salz 28:

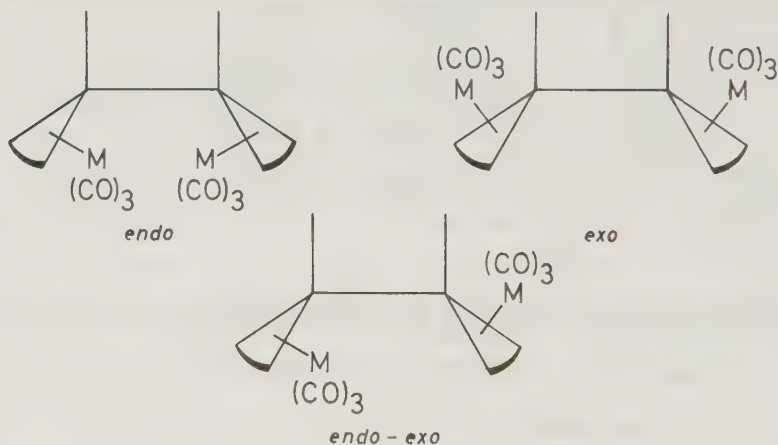


Im Handversuchen zeigte sich, daß die Salzbildung unabhängig ist von der Art des verwendeten Carbonylmetallanions.

$[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3\text{Mn}]^+\text{BF}_4^-$ und $\{(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]\text{Mn}\}^+\text{BF}_4^-$, die über koordiniertes Benzol verfügen, verhalten sich genauso.

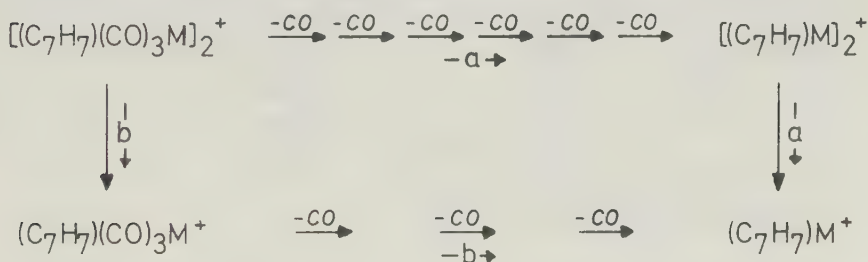
4.3. Struktur und Eigenschaften

Für 27a-c sind drei isomere Formen denkbar:



Endo-¹⁷⁹⁾ und exo-¹⁸⁰⁾ substituierte Cycloheptatrienylmetallcarbonylverbindungen sind durch ihre Massenspektren unterscheidbar. Die Massenspektren exo-substituierter weisen im Gegensatz zu denen endo-substituierter Verbindungen das $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{M}]^+$ -Fragment auf¹⁸¹⁾. Die außerordentlich leicht erfolgende Abspaltung des exo-Substituenten wird durch einen Rückbindungsmechanismus erklärt. Durch Übertragung von Elektronendichte aus einem besetzten d-Orbital des Zentralatoms in das unbesetzte antibindende σ^* -Orbital der exo-C-Substituent-Bin-

dung am Methylenkohlenstoffatom wird diese gelockert. Wilkin-
son et al.¹⁷⁷⁾ synthetisierten eine Verbindung der Summenfor-
mel von 24b aus Dicycloheptatrien und $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Munro und Pau-
son¹⁸²⁾ stellten den Chromkomplex 27a durch Reduktion des Tro-
pyliumkomplexes mit Zink dar. Panter und Ziegler¹⁸³⁾ isolier-
ten $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{W}]_2$ auf elektrochemischem Weg in 1 % Ausbeu-
te. Bei den beschriebenen Komplexen handelt es sich um die
endo-Isomeren. Ihre Massenspektren weisen das bezeichnete Frag-
ment nicht auf. Im Gegensatz dazu zerfallen 27a-c im wesentli-
chen nach folgendem Muster:



Die Bruchstücke des Zerfallsweges b weisen die höchste relati-
ve Intensität auf. Die Isotopenmuster der Molekülpeaks sowie
der Schlüsselbruchstücke stimmen innerhalb der Fehlergrenzen
mit den berechneten überein. 27a-c sind also mindestens einsei-
tig exo-konfiguriert.

Dementsprechend unterscheiden sich ihre IR-Daten von den in der
Literatur beschriebenen Verbindungen (vgl. Tab. 8). Das Auftreten
von mehr als drei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen weist auf das Vorliegen
der unsymmetrischen endo-exo-Konfiguration hin.

Nr.	Verbindung	V(CO)					Ref.
27a	$[\text{Cr}(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3]_2$	1973vs	1960sh	1929m	1900sh	1880vs 1863s ^a	
27b	$[\text{Mo}(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3]_2$	1985s	1970vs	1911s	1875sh	1860vs ^a	177
	$[\text{Mo}(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3]_2$	1991	1928	1889			
27c	$[\text{W}(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3]_2$	1981s	1964vs	1902s	1868s	1849vs ^a	
	$[\text{W}(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3]_2$	1965vs	1900vs	1850vs ^a			183
28	$[(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mn}(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)]^+$	1897	1775	b)			
	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$			b)			
	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$	1898	1777				
a) In KBr b) In CH_3CN							

Tab. 8: C-O-Valenzschwingungen von 27a-c, 28 und $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ und Vergleichswerten aus der Literatur (cm^{-1})

Die Schwerlöslichkeit von 27a-c läßt eine sichere Unterscheidung von den exo-Isomeren durch NMR-Spektroskopie jedoch nicht zu. Die spektroskopischen Daten des komplexen Salzes 28 entsprechen der Summe der Einzelkomponenten. Seine $\nu(\text{CO})$ -Banden sind in Tab.8 zusammen mit denen von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_5\text{Mo}]^-$ wiedergegeben. Im ^1H -NMR-Spektrum $[\text{CD}_3\text{CN}$ als Lösungsmittel) beobachtet man Absorptionen bei 6.85, 5.13, 4.73 und 1.93 ppm im Verhältnis 7 : 5 : 4 : 3.

Interessanterweise ist 28 kräftig dunkelrot gefärbt und weniger wasser- und luftempfindlich als seine Bestandteile.

D. Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Schlenkrohren unter Argon- (1 - 17) oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden¹⁸⁴⁾ gereinigt und absolutiert und mit Schutzgas gesättigt.

Das verwendete Spezial-Argon (Fa. Linde AG) wurde nach der Druckreduzierung auf 350 Torr durch zwei mit Molekularsieb $4 \text{ \AA}$ (Fa. Merck, Darmstadt) gefüllte, in Serie geschaltete Säulen (3,5 x 140 cm; Strömungsgeschwindigkeit 1l/min) vorgetrocknet und zur Feintrocknung durch ein mit Na/K-Legierung gefülltes Ventil geleitet.

Als Reaktionsgefäße dienten Schlenkrohre, zur Trennung fest-flüssiger Substanzgemische wurden Fritten mit angesetztem Hahn sowie eine Laborzentrifuge (Macrofuge 6-4, Fa. Heraeus-Christ, Osterode) verwendet.

1.2. Physikalische Messungen

Die physikalischen Messungen wurden mit folgenden Geräten ausgeführt:

IR-Spektroskopie: Perkin-Elmer-Infracord Modell 137 (für Übersichtsmessungen im Bereich 670 - 4000 cm^{-1}), Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahl-photometer Modell 325

¹H-NMR-Spektroskopie: Varian A-60, Varian EM 360 und Bruker WP-200

^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektroskopie: Bruker WP-200

^{19}F -NMR-Spektroskopie: Varian FT 80

Massenspektrometrie: AEI MS 902

Röntgenstrukturanalyse: Syntex R 3 Crystallographic System

Schmelz- und Zersetzungspunkte: Schmelzpunktsapparat Mel-Temp
(Fa. Laboratory Devices, Cambridge)

Die Aufnahme von IR-Spektren der Verbindungen, die mit Alkalihalogeniden rasch abreagieren, erfolgte zwischen Silberhalogenid-Platten (in Nujol) oder in Silberhalogenid-Küvetten (Spektren in Lösung).

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden gesättigte Lösungen verwendet.

Schmelz- und Zersetzungspunkte bestimmten wir in abgeschmolzenen Röhrchen.

1.3. Elementaranalysen

Die C,H,N - Analysen der dargestellten Verbindungen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für anorganische Chemie der Universität München ausgeführt. Metall- und Sauerstoffgehalt wurden vom mikroanalytischen Labor Dr. F. Pascher, Bonn, bestimmt.

1.4. Ausgangsmaterialien

Die Metallcarbonyle wurden von der Fa. Ventron (Karlsruhe), die Edelmetall-Ausgangsverbindungen von der Fa. Degussa (Frankfurt) geliefert.

$\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bezogen wir von der Fa. Merck (Darmstadt), HOSO_2CF_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4$ von der Fa. Fluka (Neu-Ulm). $\text{KOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ wurde freundlicherweise von der Fa. Bayer AG (Leverkusen) zur Verfügung gestellt. Nonaflansäure wurde daraus durch Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure und anschließender Vakuumdestillation (62°C / Ölpumpenvakuum) erhalten. Die deuterierten Sulfonsäuren DOSO_2CF_3 und $\text{DOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ wurden dementsprechend aus den Alkalisalzen mit D_2SO_4 freigesetzt.

Die nachstehenden Ausgangsmetallkomplexe wurden nach Literaturmethoden synthetisiert:

$(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}^{185}$, $(\text{PR}_3)_2\text{PtCl}_2^{186}$, $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}^{187}$), $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]^-^{188}$, $[(\text{CO})_5\text{M}]^-$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}^{189}$), $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}^{160}$, W^{139}), $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\pi\text{-C}_3\text{H}_6)]^+^{190}$, $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_5]^+$ ($\text{M} = \text{Cr}^{191}$, Mo^{192} , W^{193}), $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mn}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+^{194}$, $[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3\text{Mn}]^+^{195}$, $\{(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3](\text{CO})_2\text{Mn}\}^+^{195}$.

2. Darstellung der Hydrido- und Methyl-Iridium(III)-Komplexe

Carbonylchlorohydridotrifluormethylsulfonatobis(triphenylphosphin)-iridium(III) $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrOSO}_2\text{CF}_3$ 1a

Zu einer Suspension von 440 mg $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}$ (0,56 mmol) in 10 ml n-Pentan gibt man unter Rühren 84 mg (0,05 ml; 0,56 mmol) HOSO_2CF_3 . Die gelbe Suspension entfärbt sich innerhalb weniger Minuten. Das entstandene farblose, feinkristalline Pulver wird durch Zentrifugation von der Mutterlauge getrennt, 3 mal mit 10 ml n-Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: quantitativ

$(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{D})\text{IrOSO}_2\text{CF}_3$ 1a-D

wird in gleicher Weise aus $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}$ und DOSO_2CF_3 erhalten.

$(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrOSO}_2\text{CF}_3$ 1c

a) 660 mg $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}$ (0,85 mmol) werden in 10 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 127 mg HOSO_2CF_3 (0,075 ml; 0,85 mmol) versetzt. Es entsteht augenblicklich eine farblose, klare Lösung, aus der mit 40 ml n-Pentan farbloses, feinkristallines $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrOSO}_2\text{CF}_3$ ausgefällt wird. Das Produkt wird 3 mal mit 10 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 770 mg (98%)

b) Eine Lösung von ca. 200 mg 1a in 5 ml CH_2Cl_2 wird mit 20 ml n-Pentan versetzt. Das ausfallende Produkt ist mit dem nach a) hergestellten identisch.

$C_{38}H_{31}ClF_3IrO_4P_2S$ Ber. C 49.05 H 3.36
(930,34) Gef. C 48,57 H 3.75

Carbonylchlorononafluorbutylsulfonatohydridobis(triphenylphosphin)-iridium(III) $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)IrOSO_2C_4F_9$ 2b

Analog zur Vorschrift 1a werden 480 mg $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ (0,61 mmol) mit 185 mg $HOSO_2C_4F_9$ (0.095 ml; 0.61 mmol) umgesetzt. Man erhält farbloses, feinkristallines $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)IrOSO_2C_4F_9$.

Ausbeute: quantitativ

$(PPh_3)_2(CO)(Cl)(D)IrOSO_2C_4F_9$ 2b-D

wird nach der gleichen Arbeitsvorschrift aus $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ und $DOSO_2C_4F_9$ hergestellt.

$(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)IrOSO_2C_4F_9$ 2c

a) Entsprechend der Vorschrift 1c werden 340 mg $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ (0.44 mmol) mit 130 mg $HOSO_2C_4F_9$ (0.066 ml; 0.44 mmol) umgesetzt. $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)IrOSO_2C_4F_9$ fällt in Form von stäbchenförmigen, farblosen Kristallen an.

Ausbeute: 440 mg (93%)

b) Ein mit dem nach a) erhaltenen Komplex identisches Produkt läßt sich durch Umkristallisieren von 2b aus CH_2Cl_2 /Pentan erhalten.

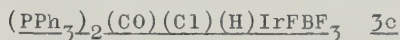
$C_{41}H_{31}ClF_9IrO_4P_2S$ Ber. C 45.58 H 2.90
(1080.37) Gef. C 45.43 H 2.93

Carbonylchlorotetrafluorboratohydridobis(triphenylphosphin)-iridium(III) $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)IrFBF_3$ 3a

Analog zur Vorschrift 1a werden 350 mg $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$

(0.45 mmol) mit 73 mg $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.063 ml; 0.45 mmol) umgesetzt. $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrF}_3\text{BF}_3$ fällt als farbloses, feinkristallines Pulver an.

Ausbeute: quantitativ



a) Zu einer Suspension von 400 mg $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}$ (0.51 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 werden 83 mg $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.071 ml; 0.51 mmol) gegeben. Der Ausgangskomplex löst sich in wenigen Sekunden auf. Nach einigen Minuten kristallisiert $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrF}_3\text{BF}_3$ aus. Die Fällung läßt sich durch Zugabe von 30 ml n-Pentan vervollständigen. Man zentrifugiert und dekantiert ab. Der Niederschlag wird 5 mal mit 10 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

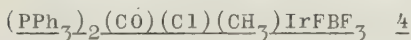
Ausbeute: 440 mg (99%)

b) 200 mg 3a werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach wenigen Sekunden bildet sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag. Man arbeitet auf wie unter a) beschrieben. Die Produkte sind identisch.

Durch Übersichten einer sehr verdünnten CH_2Cl_2 -Lösung von 3a oder 3c mit n-Pentan lassen sich stäbchenförmige, farblose Kristalle von 3c gewinnen, die Methylenchlorid enthalten.

$\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{BClF}_4\text{IrOP}_2$	Ber. C 51.19 H 3.60
(868,07)	Gef. C 50.04 H 3.53

Carbonylchlorotetrafluoroboratomethylbis(triphenylphosphin)-iridium(III)



780 mg $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}$ (1 mmol) werden in 10 ml Benzol suspendiert und mit 150 mg $(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4$ (1,02 mmol) eine Woche lang bis

zur Entfärbung der Suspension gerührt. Man gibt 20 ml n-Pentan zu, zentrifugiert und dekantiert ab. Der farblose, feinkristalline Niederschlag wird 3 mal mit 10 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 810 mg (92%)

$C_{38}H_{33}BClF_4IrOP_2$	Ber. C 51,74 H 3,78
(882,11)	Gef. C 51,28 H 4,00

Carbonylchlorohydridotris(triphenylphosphin)-iridium(III)-trifluormethylsulfonat



Zu einer Lösung von 280 mg 1c (0.3 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 werden bei $-78^\circ C$ 80 mg (0.3 mmol) PPh_3 gegeben. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und fällt farbloses, feinkristallines

$[(PPh_3)_3(CO)(Cl)IrH]^+O_3SCF_3^-$ mit 30 ml n-Pentan aus. Man zentrifugiert, dekantiert ab und wäscht 3 mal mit 10 ml n-Pentan. Der Komplex wird am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 330 mg (92%)

$C_{56}H_{46}ClF_3IrO_4P_3S$	Ber. C 56.39 H 3.90
(1192,64)	Gef. C 56.39 H 4.29

Acetonitrilcarbonylchlorohydridobis(triphenylphosphin)-iridium(III)tetrafluorborat



Zu einer Suspension von 430 mg (0.5 mmol) 3c in 10 ml CH_2Cl_2 wird 0.1 ml Acetonitril gegeben. Es entsteht eine klare Lösung, aus der bei Zugabe von 40 ml n-Pentan farbloses, feinkristallines $[(PPh_3)_2(CO)(Cl)(CH_3CN)IrH]^+BF_4^-$ ausfällt. Man zentrifugiert, dekantiert ab und wäscht 4 mal mit 10 ml n-Pentan. Die Trocknung

erfolgt im Hochvakuum.

Ausbeute: 380 mg (85%)

$C_{39}H_{34}BClF_4IrNOP_2$ Ber. C 51.52 H 3.78 N 1.54

(909,13) Gef. C 51.92 H 3.68 N 1.56

In gleicher Weise werden 5a und b aus 1c und 2c synthetisiert.

Aguocarbonylchlorohydridobis(triphenylphosphin)-iridium(III)-tetrafluorborat



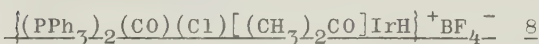
Zu einer Suspension von 600 mg 3c (0.69 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 werden bei $-30^{\circ}C$ 0.012 ml H_2O (0,69 mmol) gegeben. Nach 30 min wird von der verbliebenen Trübung abzentrifugiert und die CH_2Cl_2 -Lösung in 40 ml n-Pentan von $-40^{\circ}C$ eingerührt, wobei farbloses, feinkristallines $[(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H_2O)IrH]^+BF_4^-$ ausfällt. Der Niederschlag wird 4 mal mit 10 ml n-Pentan von $-40^{\circ}C$ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 480 mg (78%)

$C_{37}H_{33}BClF_4IrO_2F_2$ Ber. C 50.15 H 3.76

(886,1) Gef. C 49.61 H 4.06

Acetoncarbonylchlorohydridobis(triphenylphosphin)-iridium(III)-tetrafluorborat

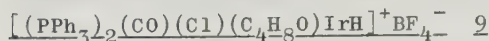


Zu einer Suspension von 800 mg 3c (0.92 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 werden bei $-40^{\circ}C$ 0.2 ml Aceton (2.8 mmol) gegeben. Es entsteht eine klare Lösung, aus der bei Zugabe von 40 ml n-Pentan von $-40^{\circ}C$ $\{(PPh_3)_2(CO)(Cl)[(CH_3)_2CO]IrH\}^+BF_4^-$ ausfällt. Das farblose, feinkristalline Pulver wird 5 mal mit 10 ml kaltem n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum bei $-20^{\circ}C$ getrocknet.

Ausbeute: 790 mg (93%)

$C_{40}H_{37}BClF_4IrO_2P_2$ Ber. C 51.87 H 4.03
(926,17) Gef. C 51.27 H 4.49

Carbonylchlorohydridotetrahydrofuranbis(triphenylphosphin)-
iridium(III)-tetrafluorborat

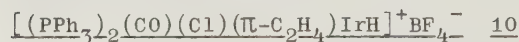


Analog zur Vorschrift 8 werden 850 mg 3c (0.98 mmol) mit 0.2 ml THF (2.5 mmol) umgesetzt. Man erhält $[(PPh_3)_2(CO)(Cl)(C_4H_8O)IrH]^+BF_4^-$ als farbloses Pulver.

Ausbeute: 820 mg (89%)

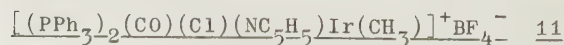
$C_{41}H_{39}BClF_4IrO_2P_2$ Ber. C 52.37 H 4.19
(940,2) Gef. C 51.33 H 4.01

Carbonylchloroethylenhydridobis(triphenylphosphin)-iridium(III)-
tetrafluorborat



Durch eine Suspension von 750 mg 3c (0.86 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei $-40^\circ C$ über Molekularsieb getrocknetes C_2H_4 geleitet. Innerhalb von 30 min entsteht eine klare Lösung, die bei dieser Temperatur eine weitere Stunde belassen wird. Bei Zugabe von 40 ml kaltem n-Pentan fällt $[(PPh_3)_2(CO)(Cl)(\pi-C_2H_4)IrH]^+BF_4^-$ als farbloses, feinkristallines Pulver aus. Man wäscht 2 mal mit 10 ml n-Pentan von $-40^\circ C$ und trocknet bei $-30^\circ C$ im Hochvakuum. Die Verbindung zersetzt sich oberhalb $0^\circ C$ unter Bildung von Ethylen und 3c.

Carbonylchloromethylbis(triphenylphosphin)pyridin-iridium(III)-
tetrafluorborat



Zu einer Suspension von 440 mg 4 (0.5 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wird

bei Raumtemperatur 0.2 ml Pyridin (0.25 mmol) gegeben. Es entsteht eine klare Lösung, aus der mit 40 ml n-Pentan farbloses $[(PPh_3)_2(CO)(Cl)(NC_5H_5)Ir(CH_3)]^+BF_4^-$ ausgefällt wird. Man wäscht 4 mal mit 10 ml n-Pentan und trocknet im Hochvakuum.

Ausbeute: 460 mg (96%)

$C_{43}H_{38}BClF_4IrNOP_2$	Ber.	C 53.73	H 3.99	N 1.46
(961,22)	Gef.	C 53.41	H 4.16	N 1.55

Carbonylchlorohydridobis(triphenylphosphin)thiocyanato-
iridium(III)

$(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(SCN)$ 12

Zu einer Lösung von 720 mg 1c (0.77 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 werden 80 mg KSCN (0.82 mmol) gegeben und 3 Tage gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit 10 ml Benzol extrahiert. Man zentrifugiert vom unlöslichen Rückstand ab und rührt die Benzollösung in 40 ml Pentan ein. Dabei fällt farbloses, kristallines $(PPh_3)_2(CO)(Cl)(H)Ir(SCN)$ aus. Man wäscht 2 mal mit n-Pentan und trocknet im Hochvakuum.

Ausbeute: 500 mg (77%)

$C_{38}H_{31}ClIrNOP_2S$	Ber.	C 54.37	H 3.73	N 1.67
(839.35)	Gef.	C 54.28	H 3.92	N 1.58

Carbonylchlorohydridobis(triphenylphosphin)selenocyanato-
iridium(III)

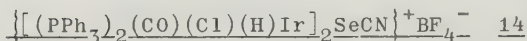
$(PPh_3)_2(CO)(Cl)HIr(SeCN)$ 13

620 mg 3c (0.71 mmol) werden in 10 ml CH_3CN gelöst und bei $-40^{\circ}C$ mit 400 mg KSeCN (2.78 mmol) versetzt. Nach 2 Stunden fügt man der Suspension 20 ml kaltes n-Pentan zu, zentrifugiert und dekantiert ab. Der zurückbleibende rosafarbene Festkörper wird bei $-30^{\circ}C$ mit 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Man

zentrifugiert vom unlöslichen roten Rückstand ab und rührt die CH_2Cl_2 -Lösung in 40 ml n-Pentan von -30°C ein. Das ausfallende farblose $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{Ir}(\text{SeCN})$ wird mit kaltem n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 360 mg (57%)

$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{ClIrNOP}_2\text{Se}$	Ber.	C 51.50	H 3.53	N 1.58
(886,25)	Gef.	C 51.25	H 3.97	N 1.70



260 mg 13 und 260 mg 3c (0.3 mmol) werden in 5 ml CH_2Cl_2 zusammengegeben. Eine verbleibende Trübung wird abzentrifugiert. Man versetzt die CH_2Cl_2 -Lösung mit n-Pentan, wobei sich nach längerem Rühren ein blaßgelbes, feinkristallines Pulver abscheidet, das mit n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

$\text{C}_{75}\text{H}_{62}\text{BCl}_2\text{F}_4\text{Ir}_2\text{NO}_2\text{P}_4\text{Se}$	Ber.	C 51.34	H 3.57	N 0.80
(1754,33)	Gef.	C 50,80	H 4.04	N 0.94

3. Darstellung und Reaktionen der Platin(II)-Komplexe

cis-Aquobis(tri-n-butylphosphin)chloro-platin(II)-fluorborat

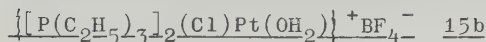


Zu einer Suspension von 1,13 g $[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2\text{PtCl}_2$ (1.68 mmol) in 10 ml n-Pentan werden 274 mg $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.236 ml; 1.68 mmol) gegeben und 1 Stunde unter HCl -Entwicklung gerührt. Man zentrifugiert und dekantiert ab. Das entstandene feinkristalline, farblose Pulver wird 2 mal mit 10 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: quantitativ

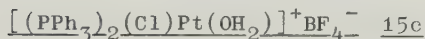
$\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{BClF}_4\text{OP}_2\text{Pt}$	Ber.	C 38.95	H 7.64
(740.09)	Gef.	C 38.78	H 7.64

cis-Aquochlorobis(triethylphosphin)-platin(II)-fluorborat



Analog zur Vorschrift 15a werden 220 mg $[P(C_2H_5)_3]_2PtCl_2$ (0.44 mmol) mit 71 mg $HBf_4 \cdot Et_2O$ (0.061 ml; 0.44 mmol) in 5 ml n-Pentan umgesetzt. Man erhält 15b in quantitativer Ausbeute.

cis-Aquochlorobis(triphenylphosphin)-platin(II)-fluorborat

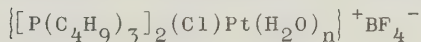


Analog zur Vorschrift 15a werden 650 mg $(PPh_3)_2PtCl_2$ (0.82 mmol) mit 134 mg $HBf_4 \cdot Et_2O$ (0.115 ml; 0.82 mmol) in 5 ml n-Pentan umgesetzt. Man erhält 15c in quantitativer Ausbeute.

$C_{36}H_{32}BClF_4OP_2Pt$	Ber. C 50.28 H 3.76
(859,97)	Gef. C 51.20 H 3.94

Hydratbildung von 15a

Festes, feinverteiltes 15a wird 5 Stunden lang einer H_2O -gesättigten Ar-Atmosphäre ausgesetzt. Es bildet sich



Dimerisierung von $\{[P(C_4H_9)_3]_2ClPt(OH_2)\}^+BF_4^-$

200 mg 15a (0.27 mmol) werden in 5 ml Diethylether suspendiert und 10 min gerührt. Man zentrifugiert, dekantiert ab und wäscht mit 10 ml n-Pentan. Man erhält farbloses, feinkristallines $\{[P(C_4H_9)_3]_4Cl_2Pt_2\}^{2+}(BF_4^-)_2$.

$C_{48}H_{108}B_2Cl_2F_8P_4Pt_2$	Ber. C 39.91 H 7.55
(1444,14)	Gef. C 39.74 H 7.51

Tris(tri-n-butylphosphin)chloro-platin(II)-tetrafluorborat



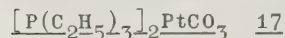
Zu einer Suspension von 340 mg 15a (0.46 mmol) in 10 ml n-Pentan werden 93 mg $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ gegeben und 10 min gerührt. Man zentrifugiert, dekantiert ab und wäscht das entstandene



Ausbeute: quantitativ

$\text{C}_{36}\text{H}_{81}\text{BClF}_4\text{P}_3\text{Pt}$	Ber. C 46.77 H 8.85
(924,43)	Gef. C 47.36 H 9.04

Carbonatobis(triethylphosphin)-platin(II)



Zu 230 mg 15b (0.4 mmol) wird wäßrige KHCO_3 -Lösung im Überschuß gegeben. Unter CO_2 -Entwicklung bildet sich eine klare Lösung. Man zieht das Lösungsmittel ab und extrahiert den Rückstand 3 mal mit 10 ml Aceton. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum auf ca. 5 ml eingeeengt. Bei langsamer Zugabe von 20 ml n-Pentan fallen schuppenartige, farblose Kristalle von $\left[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \right]_2 \text{PtCO}_3$ an.

Ausbeute: 140 mg (71%)

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{P}_2\text{Pt}$	Ber. C 31.77 H 6.17
(491.46)	Gef. C 31.79 H 6.39

4. Darstellung der ethylenverbrückten Komplexe

1,2-Bis(tricarbonylcyclopentadienylwolfram)-ethan



Zu einer Lösung von 450 mg $\left[\left(\text{C}_5\text{H}_5 \right) (\text{CO})_3 \text{W}(\text{C}_2\text{H}_4) \right]^+ \text{BF}_4^-$ (1 mmol) in 10 ml Acetonitril wird bei Raumtemperatur eine Lö-

sung von

a) 370 mg $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3W]^-K^+$ in 5 ml DMF oder

b) 285 mg $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3Mo]^-K^+$ in 10 ml THF oder

c) 200 mg $[(\pi-C_5H_5)(CO)_2Fe]^-Na^+$ in THF

gegeben. Es scheidet sich augenblicklich ein zitronengelber, feinkristalliner Niederschlag ab, der mit CH_2Cl_2 und Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Die Ausbeuten sind bezogen auf den eingesetzten Olefinkomplex quantitativ.

d) Zu einer Lösung von 300 mg $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3Mo(\pi-C_2H_4)]^+BF_4^-$ (0.83 mmol) in 20 ml CH_3CN wird bei $-50^\circ C$ eine Lösung von 310 mg $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3W]^-K^+$ (0.83 mmol) gegeben. Nach einigen Minuten fällt ein gelber, kristalliner Niederschlag aus. Man läßt auf Raumtemperatur kommen, wobei sich unter Rotfärbung der Lösung C_2H_4 entwickelt. Die beim Auftauen neu entstandenen zitronengelben Kristalle werden mit CH_2Cl_2 und Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 450 mg (78%)

$C_{18}H_{14}O_6W_2$ Ber. C 31.15 H 2.03 W 52.98

(694.02) Gef. C 31.07 H 2.00 W 53.08

1-(tricarbonylcyclopentadienylmolybdän)-2-(tricarbonylcyclopentadienylwolfram)-ethan

$(\pi-C_5H_5)(CO)_3MoCH_2CH_2W(CO)_3(\pi-C_5H_5)$ 19

a) Eine Lösung von 680 mg $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3W(\pi-C_2H_4)]^+BF_4^-$ (1.52 mmol) in 15 ml CH_3CN wird zu einer auf $-50^\circ C$ gekühlten Lösung von 430 mg $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3Mo]^-K^+$ (1.52 mmol) in 20 ml THF getropft. Es bildet sich ein gelber, kristalliner Niederschlag, der 2 mal mit 10 ml Diethylether von $-50^\circ C$ gewaschen und bei

-30°C im Hochvakuum getrocknet wird.

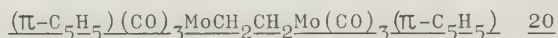
Ausbeute: 750 mg (81.5%)

b) Eine Lösung von 450 mg $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3W]^-K^+$ (1.21 mmol) in 20 ml THF wird zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von 435 mg $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3Mo(\pi-C_2H_4)]^+BF_4^-$ (1.21 mmol) in 20 ml CH_3CN getropft. Die sich abscheidenden gelben Kristalle werden 2 mal mit 10 ml kaltem Diethylether gewaschen und bei -30°C im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 610 mg (83%)

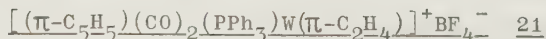
$C_{18}H_{14}O_6MoW$	Ber. C 35.67	H 2.33
(606,11)	Gef. C 34.36	H 2.51

1,2-Bis(tricarbonylcyclopentadienylmolybdän)-ethan



Zu einer Lösung von 420 mg $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3Mo(\pi-C_2H_4)]^+PF_6^-$ (1 mmol) in 10 ml CH_3CN wird bei -50°C eine Lösung von 280 mg $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3Mo]^-K^+$ in 10 ml THF gegeben. Man fügt 20 ml vor-gekühltes n-Pentan zu und trocknet den ausfallenden gelben, kristallinen Niederschlag, der KPF_6 als Verunreinigung enthält, am Hochvakuum. Der Komplex zersetzt sich oberhalb von -20°C.

Dicarbonylcyclopentadienylethylentriphenylphosphinwolfram-tetrafluorborat



3.61 g $(\pi-C_5H_5)(CO)_2(PPh_3)WCl$ (6 mmol) werden in 150 ml THF mit überschüssigem Natriumamalgam reduziert. 130 ml dieser Lösung (5.2 mmol) werden abpipettiert, auf -55°C gekühlt und mit 0.4 ml Ethylenoxid (8 mmol) versetzt. Man taut auf und rührt 24 Stunden bei Raumtemperatur. Die Lösung wird auf -40°C ge-

kühlt und mit 845 mg (0.73 ml; 5.2 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt, wobei die Farbe der Lösung von rot nach gelb umschlägt. Bei nochmaliger Zugabe von 845 mg $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ fällt ein gelber, kristalliner Niederschlag aus, der mit Diethylether und n-Pentan gewaschen wird.

Das Rohprodukt wird in 350 ml Aceton gelöst, filtriert und mit 200 ml n-Pentan versetzt. Der ausfallende blaßgelbe Olefinkomplex wird mit n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1,94 g (55%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{O}_2\text{PW}$	Ber. C 47.54 H 3.55
(682,14)	Gef. C 47.47 H 3.79

1,2-Bis(dicarbonylcyclopentadienyltriphenylphosphinwolfram)-ethan $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{WCH}_2\text{CH}_2\text{W}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ 22

Zu einer Lösung von 520 mg $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{W}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]^+\text{BF}_4^-$ (0.76 mmol) in 50 ml CH_3CN werden unter Lichtausschluß 23 ml einer wie in Vorschrift 21 dargestellten THF-Lösung von $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{W}]^-\text{Na}^+$ gegeben. Man kühlt 1 Stunde lang auf -40°C , wäscht den ausgefallenen gelben Niederschlag mit n-Pentan und trocknet im Hochvakuum. Der Komplex zersetzt sich bei Lichteinwirkung unter Rotfärbung.

$\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{P}_2\text{W}_2$	Ber. C 53.70 H 3.82
(1162.6)	Gef. C 52.30 H 4.81

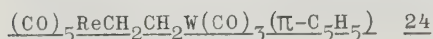
1-(Pentacarbonylrhenium)-2-(tricarbonylcyclopentadienyl-molybdän)-ethan

$(\text{CO})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{Mo}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ 23

Zu einer Lösung von 350 mg $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]^+\text{BF}_4^-$ (0.97 mmol) in 20 ml CH_3CN werden bei -50°C 3,2 ml einer

0,307 molaren $[(\text{CO})_5\text{Re}]^-\text{Na}^+$ -Lösung in THF getropft. Es bildet sich ein gelber, kristalliner Niederschlag, der mit n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum bei -30°C getrocknet wird. Der Komplex zersetzt sich oberhalb -15°C unter Rotfärbung.

1-(Pentacarbonylrhenium)-2-(tricarbonylcyclopentadienylwolfram)-ethan



Zu einer Lösung von 690 mg $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]^+\text{BF}_4^-$ (1.54 mmol) in 10 ml CH_3CN werden bei -50°C langsam 5 ml einer 0.307 molaren $[(\text{CO})_5\text{Re}]^-\text{Na}^+$ -Lösung in THF getropft. Der anfallende gelbe Niederschlag wird mit Diethylether von -50°C gewaschen und bei -30°C im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 820 mg (77,5%)

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_8\text{ReW}$	Ber. C 26.21	H 1.32	O 18.62	Re 27.09	W 26.75
(687,29)	Gef. C 25.96	H 1.38	O 19.46	Re 26.77	W 25,46

1,2-Bis(pentacarbonylrhenium)-ethan



a) Zu einer Lösung von 350 mg $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)]^+\text{BF}_4^-$ (0.97 mmol) in 20 ml CH_3CN werden bei -50°C 6.4 ml einer 0.307 molaren $[(\text{CO})_5\text{Re}]^-\text{Na}^+$ -Lösung in THF getropft. Man rührt 2 Stunden und wäscht den entstandenen gelben Niederschlag mit 5 ml CH_3CN und 10 ml Diethylether. Die Trocknung erfolgt bei -20°C im Hochvakuum.

Ausbeute: 470 mg (71%)

b) 360 mg 24 (0.52 mmol) werden bei -50°C mit 1.7 ml einer 0,307 molaren Lösung von $[(\text{CO})_5\text{Re}]^-\text{Na}^+$ in THF versetzt. Man verdünnt mit weiteren 10 ml THF und rührt 5 Stunden bei dieser Temperatur. Der entstandene gelbe Niederschlag wird mit

Diethylether gewaschen und bei -30°C im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 300 mg (84%)

Schmelzpunkt: 138°C

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{10}\text{Re}_2$ Ber. C 21.18 H 0.59

(680,56) Gef. C 21,21 H 0.86

Durch Überschichten einer verdünnten CH_2Cl_2 -Lösung von 25 mit n-Pentan lassen sich stäbchenförmige Kristalle züchten, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen.

Umsetzung von 10 mit $[(\text{CO})_5\text{Re}]^-\text{Na}^+$

480 mg 10 (0.54 mmol) werden bei -50°C mit 1,75 ml einer 0,307 molaren Lösung von $[(\text{CO})_5\text{Re}]^-\text{Na}^+$ in THF versetzt. Nach 10 min gibt man 10 ml kaltes Pentan zu, zentrifugiert und dekantiert. Der entstandene hellgelbe Niederschlag von 26, der mit NaBF_4 verunreinigt ist, zersetzt sich beim Auftauen in $(\text{CO})_5\text{ReC}_2\text{H}_5$ [MS: $\text{Re}(\text{CO})_n\text{C}_2\text{H}_5^+$ ($n = 1-5$) und $\text{Re}(\text{CO})_n^+$ ($n = 1-5$)] und $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}$.

5. Reaktionen kationischer Aromatenkomplexe mit Carbonylmetall-anionen

Hexacarbonylbicycloheptatrienyldichrom

$(\text{CO})_3\text{CrC}_{14}\text{H}_{14}\text{Cr}(\text{CO})_3$ 27a

320 mg $[(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}]^+\text{BF}_4^-$ (1,02 mmol) in 10 ml CH_3CN werden mit 380 mg $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]^-\text{K}^+$ (1,02 mmol) in 20 ml THF versetzt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Der ausfallende ziegelrote, feinkristalline Niederschlag von 27a wird 2 mal mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 170 mg (37%)

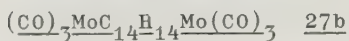
$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Cr}_2\text{O}_6$ Ber. C 52.87 H 3.11

(454,34) Gef. C 52.12 H 3.88

Die Mutterlauge wird im Vakuum eingedampft und der verbleibende gelbbraune Rückstand mit 10 ml Benzol extrahiert. Das Benzol wird abgezogen, das rote Produkt mit Diethylether gewaschen und als $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}$ identifiziert.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{W}_2$	Ber. C 28.86 H 1.52
(665.96)	Gef. C 29.44 H 1.75

Hexacarbonyldicycloheptatrienyldimolybdän



360 mg $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{Mo}]^+\text{BF}_4^-$ (1 mmol) in 20 ml THF wird mit 220 mg $[(\text{CO})_5\text{Mn}]^+\text{Na}^+$ in 3.3 ml THF versetzt. Der ausfallende hellrote Niederschlag von 27b wird mit H_2O , EtOH und Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

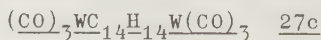
Ausbeute: 290 mg (53%)

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Mo}_2\text{O}_6$	Ber. C 44.29 H 2.61
(542,22)	Gef. C 44,40 H 2.79

Die Mutterlauge wird im Vakuum eingedampft und der verbleibende Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wird einige Stunden auf -78°C gekühlt, wobei dottergelbes Mangancarbonyl ausfällt, das im Hochvakuum getrocknet wird.

$\text{C}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_{10}$	Ber. C 30.79 H 0.00
(389.98)	Gef. C 31.40 H 0.34

Hexacarbonyldicycloheptatrienyldiwolfram



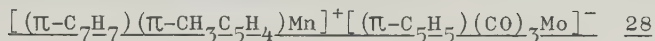
Zu einer Lösung von 350 mg $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{W}]^+\text{BF}_4^-$ (0.78 mmol) werden 290 mg $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]^-\text{K}^+$ (0.78 mmol) in 20 ml THF gegeben. Die Lösung färbt sich augenblicklich dunkelrot. Die ausgefallenen leuchtend-roten Kristalle von 27c werden mit Diethyl-

ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 220 mg (39%)

$C_{20}H_{14}O_6W_2$	Ber.	C 33.46	H 1.97
(718,04)	Gef.	C 33.46	H 2.07

Cycloheptatrienylmethylcyclopentadienylmangan-tricarbonyl-
cyclopentadienylmolybdat



Eine Lösung von 560 mg $[(\pi-C_5H_5)(CO)_3Mo]^-K$ (1.97 mmol) wird bei $-78^\circ C$ mit 730 mg $[(\pi-C_7H_7)(\pi-CH_2C_5H_4)Mn]^+PF_6^-$ (1.97 mmol) versetzt. Das ausfallende Rohprodukt wird mit 3 mal 10 ml Aceton extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingeeengt und dunkelrote Kristalle von 28 mit H_2O gefällt. Die Trocknung erfolgt im Hochvakuum.

Ausbeute: 600 mg (65%)

$C_{21}H_{19}O_3MnMo$	Ber.	C 53.63	H 4.08
(470.28)	Gef.	C 53.60	H 4.21

E. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Synthese und Reaktivität saurer Edelmetallverbindungen und kationischer Olefinkomplexe beschrieben.

Die Addition von HBF_4 und perfluorierten Alkansulfonsäuren an $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}$ führt zu oktaedrisch gebauten Iridium(III)-Hydriden:



Trimethyloxoniumfluorborat bildet mit $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}$ eine entsprechende Methylverbindung.

Durch geeignete Wahl des Lösungsmittels lassen sich in stereospezifischer Reaktion Konfigurationsisomere synthetisieren.

Die erhaltenen Iridium(III)-Verbindungen sind auch in Lösung nicht ionisch gebaut. Die Koordination der Säureanionen ($\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$) läßt sich eindeutig IR-spektroskopisch nachweisen.

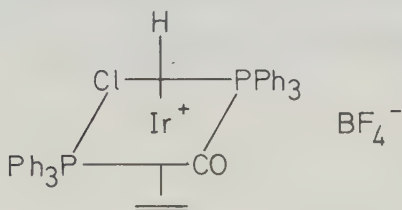
Das $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{H})]^+$ -Fragment kann als starke Lewissäure fungieren, da die verwendeten Säureanionen X^- ideale Abgangsgruppen darstellen. Sie lassen sich durch neutrale Nukleophile B ersetzen:



Auf diesem Weg werden kationische Ir(III)-Komplexe mit einer großen Variationsbreite an Liganden ($\text{B} = \text{PR}_3, \text{C}_2\text{H}_4, \text{CH}_3\text{CN}$,

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, H_2O , THF) zugänglich.

Das mit Ethylen erhaltene Kation



stellt den ersten isolierten Vertreter der in katalytischen Prozessen auftretenden Hydridomonoolefin Komplexe von d^6 -Metallen dar.

Der Ersatz von X^- durch stärker koordinierende Anionen ($\text{Y}^- = \text{SCN}^-$, SeCN^-)



führt zu neutralen Ir(III)-Hydriden, die durch direkte Addition von HY an $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$ nicht zugänglich sind.

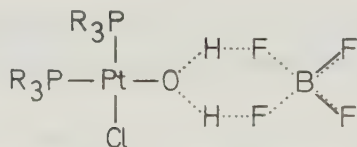
Mit dem bifunktionellen Liganden SeCN^- und zwei Äquivalenten $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})\text{IrBF}_4$ läßt sich gezielt ein kationischer Zweikernkomplex aufbauen:



Der Vergleich der $\delta(\text{IrH})$ -Verschiebungen in den ^1H -NMR- und der $\nu(\text{Ir-H})$ -Wellenzahlen in den IR-Spektren zeigt, daß sich

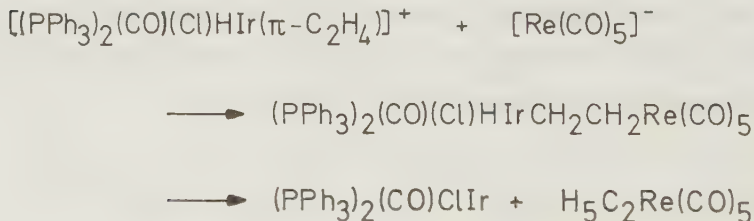
diese spektroskopischen Daten der synthetisierten Ir(III)-Hydride im Sinne einer trans-Reihe linear mit der Elektronegativität der zum Wasserstoff trans-ständigen Atomsorte korrelieren lassen. Interessanterweise spielt dabei die Ladung der Komplexe keine Rolle.

Die zu $(PPh_3)_2(CO)(Cl)Ir$ isoelektronischen Platin(II)-Komplexe $cis-(PR_3)_2PtCl_2$ bilden mit HBf_4 unter HCl-Eliminierung reaktive kationische Aquokomplexe:

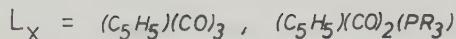


Das BF_4^- -Gegenion koordiniert hier zweizählig über Wasserstoffbrücken an den Wasserliganden.

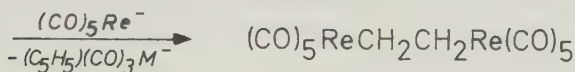
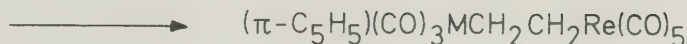
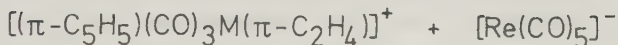
Der Hydridoolefinkomplex überträgt das π -gebundene Ethylen und das H-Atom über eine Zweikern-Zwischenstufe in einer reduktiven Eliminierung auf das Pentacarbonylrhenat-Anion:



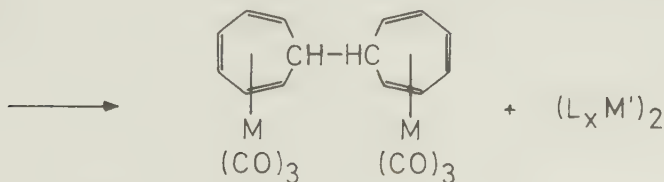
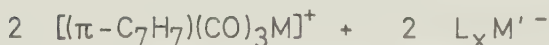
Durch Addition von Carbonylmetallanionen an vergleichbare kationische Olefincarbonylkomplexe lassen sich weitere ethylenverbrückte Übergangsmetallkomplexe darstellen:



Die $(CO)_5Re$ -Gruppe bildet besonders stabile Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse:



Kationische Aromatenkomplexe zeigen gegenüber Carbonylmetallaten ein von diesem Additionsmuster abweichendes Verhalten. So werden die kationischen Tropyliumkomplexe $[(CO)_3M(\pi-C_7H_7)]^+BF_4^-$ zu Biscycloheptatrienkomplexen reduziert.



Der kationische Sandwichkomplex $[(\pi\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mn}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]^+\text{PF}_6$
bildet mit $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}^-$ lediglich ein komplexes Salz.

F. Literaturverzeichnis

- 1) L.Vaska und J.W. DiLuzio; J.Am.Chem.Soc. 84,679(1962).
- 2) L. Vaska; Science 140,809(1963).
- 3) L. Vaska und R.E. Rhodes; J.Am.Chem.Soc. 87,4970(1965).
- 4) a. B.R. James; Homogeneous Hydrogenation; Wiley, New York (1973).
b. B.R. James; Adv.Organomet.Chem. 17,319(1979).
- 5) R.L. Pruett; Adv.Organomet.Chem. 17,1(1979).
- 6) a. M. Orchin; Adv. in Catalysis 16,1(1966).
b. R.F. Hartley; Chem.Rev. 69,799(1969).
c. A.J. Hubert und U.Reimlinger; Synthesis, 405(1970).
- 7) A.J. Deeming und B.L. Shaw; J.Chem.Soc. A, 1802(1969).
- 8) J.P. Collman und W.R. Roper; Adv.Organomet.Chem. 7,53(1968).
- 9) L. Vaska; Accounts Chem.Res. 1,335(1968).
- 10) L. Vaska; Inorg.Chim.Acta 5,295(1971).
- 11) a. A.J. Deeming; M.T.P. Rev. Inorg.Chem.Ser. 1,2,271(1974).
b. A.J. Deeming; ibid. 9,117(1972).
- 12) S.C. Tripathi, S.C. Srivastavan, R.P. Mani und A.K. Shrimai; Inorg.Chim.Acta 15,191(1975).
- 13) C.A. McAuliffe und W. Levason; Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements; Elsevier, Amsterdam (1979), S. 153.
- 14) R.S. Drago, M.S. Nozari, R.J. Klinger und C.S. Chamberlain; Inorg.Chem. 18,1254(1979).
- 15) H. Singer und G. Wilkinson; J.Chem.Soc. A, 2516(1968).
- 16) J.A. van Doorn, C. Masters und C. v.d. Woude; J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1213(1978).
- 17) J. Peone,jr. und L. Vaska; Angew.Chem. 83,497(1971).
- 18) M. Brookhart und G.O. Nelson; J.Am.Chem.Soc. 99,6099(1977).
- 19) E.O. Fischer und K. Fichtel; Chem.Ber. 94,1200(1961).
- 20) M. Pafkowski, B. Demerseman und G. Bouquet; J.Organomet. Chem. 35,155(1972).
- 21) E.O. Fischer und K. Ulm; Z.Naturforsch., Teil B 16,757(1961).
- 22) K. Richter, E.O. Fischer und C.G. Kreiter; J.Organomet.Chem. 122,187(1976).
- 23) M.A. Haas; Organomet.Chem.Rev., Sect. A 4, 307(1969).

- 24) P.F. Boyle und K.M. Nicholas; J.Organomet.Chem. 114,307 (1976).
- 25) W. Beck und K. Schlöter; Z.Naturforsch. 33b, 1214(1978).
- 26) P.J. Harris, S.A.R. Knox, R.J. McKinney und F.G.A. Stone; J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1009(1978).
- 27) C. Eaborn, N. Farrell, J.L. Murphy und A. Pidcock; J.Chem. Soc., Dalton Trans., 58(1976).
- 28) D.L. Reger, C.J. Coleman und P.J. McElligott; J.Organomet. Chem. 171,73(1979).
- 29) R. Mews, Angew.Chem. 87,669(1975).
- 30) C.A. Reed und W.R. Roper; J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1365(1973).
- 31) L.E. Manzer und C.A. Tolman; J.Am.Chem.Soc. 97,1955(1975).
- 32) B.D. Dombek und R.J. Angelici; Inorg.Chim.Acta 7,345(1973).
- 33) W.C. Troglor; J.Am.Chem.Soc. 101,6459(1979).
- 34) J.L. Beauchamp, A.E. Stevens und R.R. Corderman; Pure & Appl.Chem. 51,967(1979).
- 35) S. Fadel, K. Weidenhammer und M.L. Ziegler; Z.Anorg.Allg. Chem. 453,98(1979).
- 36) G.L. Geoffrey und J.R. Lehmann; Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 20,189(1977).
- 37) L. Vaska und J.W. DiLuzio; J.Am.Chem.Soc. 83,2784(1961).
- 38) A.J. Deeming und B.L. Shaw; J.Chem.Soc. A, 1887(1968).
- 39) C.E. Betts, R.N. Haszeldine und R.V. Parish; J.Chem.Soc., Dalton Trans., 2218(1975).
- 40) D.W. Meek, D.L. DuBois und J. Tiethof; Adv.Chem.Series 150, 335(1976).
- 41) M.R. Rosenthal; J.Chem.Educ. 50,331(1973).
- 42) T. Gramstad, R.N. Haszeldine; J.Chem.Soc., 173(1956).
- 43) D.M. Blake und M. Kubota; Inorg.Chem. 9,989(1970).
- 44) R.F. Heck; J.Am.Chem.Soc., 86,2796(1964).
- 45) D. Strobe und D.F. Shriver; Inorg.Chem. 13,2652(1974).
- 46) L. Vaska; J.Am.Chem.Soc., 88,4100(1966).
- 47) M.J. Church und M.J. Mays; J.Chem.Soc. A, 3074(1968).
- 48) G. Herzberg; Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules; Van Nostrand, Princeton (1945).
- 49) L. Vaska; J.Am.Chem.Soc., 88,5325(1966).
- 50) A.P. Gaughan, jr., Z. Dori und J.A. Ibers; Inorg.Chem. 13, 1657(1974).

- 51) B.J. Hathaway, D.G. Holah und A.E. Underhill; J.Chem.Soc., 2444(1962).
- 52) a. M.R. Rosenthal und R.S. Drago; Inorg.Chem. 4,840(1965).
b. M.R. Rosenthal und R.S. Drago; ibid. 5,492(1966).
c. D.W. Herlocker und M.R. Rosenthal; Inorg.Chim.Acta 4, 501(1970).
- 53) a. S. Buffagni, L.M. Vallarino und J.V. Quagliano; Inorg. Chem. 3,671(1964).
b. L.M. Vallarino, W.E. Hill und J.V. Quagliano; ibid. 4, 1598(1965).
- 54) a. D.S. Brown, J.D. Lee und B.G.A. Melsom; Acta Crystallogr. Sect. B 24, 730(1968).
b. D.S. Brown, J.D. Lee, B.G.A. Melsom, B.J. Hathaway, J.M. Procter und A.A.G. Tomlinson; J.Chem.Soc., Chem. Comm., 369(1967).
- 55) H.D. Brown, R.H. Nuttal, J. McAvoy und D.W.A. Sharp; J.Chem.Soc. A, 892(1966).
- 56) J.M. Procter, B.J. Hathaway und P. Nicholls; J.Chem.Soc. A, 1678(1968).
- 57) A.A.G. Tomlinson, M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares und L. Scaramuzza; J.Chem.Soc. A, 1671(1972).
- 58) R.J. Fitzgerald und R.S. Drago; J.Am.Chem.Soc., 89,2879 (1967).
- 59) G. van Koten, K. Timmer, J.G. Noltes und A.L. Spek; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 250(1978).
- 60) E.O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs und F.R. Kreißl; Chem.Ber. 111,2765(1978).
- 61) K. Schloter; Dissertation, Universität München (1979).
- 62) O.P. Anderson und A.B. Packard; Inorg.Chem. 18,1129(1979).
- 63) a. S. Komiya und J.K. Kochi; J.Am.Chem.Soc. 98,7599(1976).
b. S. Komiya, J.C. Huffman und J.K. Kochi; Inorg.Chem. 16, 2138(1977).
- 64) L.R. Subramanian und M. Hanack; Chem.Ber. 105,1465(1972).
- 65) R.L. Hansen; J.Org.Chem. 30,4322(1965).
- 66) A. Streitwieser, jr., C.L. Wilkins und E. Kiehlmann; J.Am. Chem.Soc. 90,1598(1968).
- 67) G.R. Clark, C.A. Reed, W.R. Roper, B.W. Skelton und T.N. Waters; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 758(1971).
- 68) L. Vaska und D.L. Catone; J.Am.Chem.Soc. 88,5324(1966).

- 69) S. Doronzo und V.D. Bianco; Inorg.Chem. 11,466(1972).
- 70) P. Rigo und M. Bressan; Inorg.Chem. 15,220(1976).
- 71) L. Vaska, L.S. Chen und W.V. Miller; J.Am.Chem.Soc. 93, 6671(1971).
- 72) P.L. Goggin und J.R. Knight; J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1489(1973).
- 73) P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, J.R. Knight, M.G. Norton und B.F. Taylor; J.Chem.Soc., Dalton Trans., 2220(1973).
- 74) M.J. Hopkinson und J.F. Nixon; J.Organomet.Chem. 148, 201(1978).
- 75) N. Farrell und D. Sutton; Can.J.Chem. 55,360(1977).
- 76) L. Vaska; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 614(1966).
- 77) a. A. Dobson, S.D. Robinson und M.F. Uttley; J.Chem.Soc., Dalton Trans., 370(1975).
b. S.D. Robinson und M.F. Uttley, ibid., 1912(1973).
- 78) E.C. Johnson, T.J. Meyer und N. Winterton; Inorg.Chem. 10, 1673(1971).
- 79) J.A. Ferguson und T.J. Meyer; Inorg.Chem. 10,1025(1971).
- 80) W.E. Williams und F.J. Lalor; J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1329(1973).
- 81) D.L. Reger und C. Coleman; J.Organomet.Chem. 131,153(1977).
- 82) W.P. Giering und M. Rosenblum; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 441 (1971).
- 83) M.H. Chisholm, H.C. Clark und L.E. Manzer; Inorg.Chem. 11, 1269(1972).
- 84) A.J. Deeming und B.L. Shaw; J.Chem.Soc. A, 3356(1970).
- 85) K. Nakamoto; Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds; 2nd Edition, Wiley, New York (1970).
- 86) C.K. Brown und G. Wilkinson; J.Chem.Soc. A, 2753(1970).
- 87) G. Yagupsky, C.K. Brown und G. Wilkinson; J.Chem.Soc. A, 1392(1970).
- 88) D. Evans, J.A. Osborn und G. Wilkinson; J.Chem.Soc. A, 3133(1968).
- 89) D.S. Breslow und R.F. Heck; Chem.Ind. (London), 467(1960).
- 90) R.F. Heck und D.S. Breslow; J.Am.Chem.Soc. 83,4023(1961).
- 91) a. A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young und G. Wilkinson; J.Chem.Soc. A, 1711(1966).
b. F.M. Jardine, J.A. Osborn und G. Wilkinson; J.Chem. Soc. A, 1574(1967).

- 92) J.P. Candlin und A.R. Oldham; Discuss. Faraday Soc. 46, 60(1968).
- 93) B.R. James; Homogeneous Hydrogenation; Wiley, New York (1973), S. 401.
- 94) A.J. Deeming, B.F.G. Johnson und J. Lewis; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 598(1970).
- 95) F.N. Tebbe und G.W. Parshall; J.Am.Chem.Soc. 93, 3793(1971).
- 96) H.A. Tayim und J.C. Bailar, jr.; J.Am.Chem.Soc. 89, 3420(1967).
- 97) R.H. Crabtree, H. Felkin und G.E. Morris; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 716(1976).
- 98) P.S. Hallman, B.R. McGarvey und G. Wilkinson; J.Chem.Soc. A, 3143(1968).
- 99) a. S.D. Robinson und B.L. Shaw; Tetrahedron Lett., 1301(1964).
b. S.D. Robinson und B.L. Shaw; J.Chem.Soc., 4997(1965).
- 100) a. W.H. Baddley und L.M. Venanzi; Inorg.Chem. 5, 33(1966).
b. P. Uguagliati und W.H. Baddley; J.Am.Chem.Soc. 90, 5446 (1968).
- 101) W. Crookes; Liebigs Ann. Chem. 78, 177(1851).
- 102) A. Rosenheim und R. Levy; Ber.dt.chem.Ges. 40, 2166(1907).
- 103) A.M. Golub und H. Köhler; Chemie der Pseudohalogenide; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1979).
- 104) W. Beck und W.P. Fehlhammer; M.T.P. Internat.Rev. of Science, Inorg.Chem. Ser. 1, 2, 253(1972).
- 105) J.L. Burmeister und H.J. Gysling; Inorg.Chim.Acta 1, 100 (1967).
- 106) E.R. Birnbaum; J.Inorg.Nucl.Chem. 34, 3499(1972).
- 107) D.C. Calabro, J.L. Burmeister, V. Scalzo, D. Aylmer, S. Salomon und E.R. Birnbaum; Inorg.Chim.Acta 28, 177(1978).
- 108) M.A. Jennings und A. Wojcicki; Inorg.Chim.Acta 3, 335(1969).
- 109) P.C.H. Mitchell und R.J.P. Williams; J.Chem.Soc., 1912(1960).
- 110) F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame, M. Goodgame und T.E. Haas; Inorg.Chem. 1, 565(1962).
- 111) J.L. Burmeister und L.E. Williams; Inorg.Chem. 5, 1113(1966).
- 112) A.D. Buckingham und P.J. Stephens; J.Chem.Soc., 2747(1964).
- 113) A.D. Buckingham und P.J. Stephens; J.Chem.Soc., 4583(1964).
- 114) E.R. Birnbaum; Inorg.Nucl.Chem.Letters 7, 233(1971).
- 115) A. Pidcock, R.E. Richards und L.M. Venanzi; J.Chem.Soc. A, 1707(1966).

- 116) D.M. Roundhill, P.B. Tripathy und B.W. Renoe; Inorg.Chem. 10,727(1971).
- 117) P.W. Atkins, J.C. Green und M.L.H. Green; J.Chem.Soc. A, 2275(1968).
- 118) H.C. Clark und J.D. Ruddick; Inorg.Chem. 9,1226(1970).
- 119) A.L. Allred und E.G. Rochow; J.Inorg.Nucl.Chem. 5,264(1958).
- 120) D.W.W. Anderson, E.A.V. Ebsworth und D.W.H. Rankin; J.Chem.Soc., Dalton Trans., 854(1973).
- 121) a. J. Halpern und C.D. Falk; J.Am.Chem.Soc. 87,3523(1965).
b. J. Chatt und B.L. Shaw; J.Chem.Soc., 5075(1962).
- 122) W.Beck, P. Kreutzer und K.v.Werner; Chem.Ber. 104,528(1971).
- 123) a. P.M. Druce, M.F. Lappert und P.N.K. Riley; J.Chem.Soc., Dalton Trans., 438(1972).
b. P.M. Druce, M.F. Lappert und P.N.K. Riley; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 486(1967).
- 124) W.J. Cherwinski und H.C. Clark; Inorg.Chem. 10,2263(1971).
- 125) R.A. Schunn; Inorg.Chem. 15,208(1976).
- 126) W. Beck, F. Götzfried und M.W. Chen; Chem.Ber. 111,3719 (1978).
- 127) E.L. Muettert et al. in: Transition Metal Hydrides; Marcel Dekker Inc., New York (1971).
- 128) H.C. Clark und H. Kurosawa; J.Organomet.Chem. 36,399(1972).
- 129) T.A. Attig und H.C. Clark; Can.J.Chem. 53,3466(1975).
- 130) S.H. Mastin; Inorg.Chem. 13,1003(1974).
- 131) M. Green, H.P. Kirsch, F.G.A. Stone und A.J. Welch; J.Chem. Soc., Dalton Trans., 1755(1977).
- 132) D.A. Duddell, P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, M.G. Norton und J.G. Smith; J.Chem.Soc. A, 545(1970).
- 133) C. Eaborn, A. Pidcock und B.R. Steele; J.Chem.Soc., Dalton Trans., 809 (1975).
- 134) a. C.J. Nyman, C.E. Wymore und G. Wilkinson; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 407(1967).
b. F. Cariati, R. Mason, G.B. Robertson und R. Ugo; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 408(1967).
- 135) a. G.W. Bushnell, K.R. Dixon, R.G. Hunter und J.J. McFarland; Can.J.Chem. 50,3694(1972).
b. A.A. Cairns, K.R. Dixon und J.J. McFarland; J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1159(1975).
- 136) D.A. Phillips, M. Kubota und J. Thomas; Inorg.Chem. 15, 118(1976).

- 137) D. Seebach und D. Enders; Angew.Chem. 87,1(1975).
- 138) a. M. Rosenblum; Acc.Chem.Res. 7,122(1974).
b. A. Rosan, M. Rosenblum und J. Tancrede; J.Am.Chem.Soc. 95,3062(1973).
c. A. Cutler, D. Ehnthold, W.P. Giering, P. Lennon, J. Raghu, A. Rosan, M. Rosenblum, J. Tancrede und D. Walls; J.Am. Chem.Soc. 98,3495(1976).
- 139) W.H. Knoth; Inorg.Chem. 14,1566(1975).
- 140) B. Olgemöller; Diplomarbeit, Universität München (1976).
- 141) C. Masters; Adv.Organomet.Chem. 17,61(1979).
- 142) J.E. Ellis; J.Organomet.Chem. 86,22(1975).
- 143) T.S. Piper und G. Wilkinson; J.Inorg.Nucl.Chem. 3,104(1956).
- 144) R.D. Closson, J. Kozikowski und T.H. Coffield; J.Org.Chem. 22,598(1957).
- 145) a. W. Hieber und G. Wagner; Z.Naturforsch. 12b, 478(1957).
b. W. Hieber und G. Wagner; Liebigs Ann.Chem. 618,24(1958).
- 146) a. W. Hieber, G. Braun und W. Beck; Chem.Ber. 93,901(1960).
b. W. Hieber und G. Braun; Z.Naturforsch. 14b, 132(1959).
- 147) W. Hieber, O. Vohler und G. Braun; Z.Naturforsch. 13b, 192(1958).
- 148) R.B. King; Acc.Chem.Res. 3,417(1970).
- 149) R.B. King und D.M. Braitsch; J.Organomet.Chem. 54,9(1973).
- 150) R.B. King; J.Am.Chem.Soc. 85,1922(1963).
- 151) C.P. Casey; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1220(1970).
- 152) R.B. King und P.N. Kappor; unveröffentlichte Ergebnisse
- 153) R.E. Dessy, R.L. Pohl und R.B. King; J.Am.Chem.Soc. 88, 5121(1966).
- 154) R.B. King; Inorg.Chem. 2,531(1963).
- 155) R.B. King, A. Efraty und W.C. Zipperer; J.Organomet.Chem. 38,121(1972).
- 156) a. K.F. Watterson und G. Wilkinson; Chem. and Ind., 1358(1960).
b. H.H. Hoehn, L. Pratt, K.F. Watterson und G. Wilkinson; J.Chem.Soc., 2738(1961).
- 157) a. B.L. Booth, R.N. Haszeldine, P.R. Mitchell und J.J. Cox; J.Chem.Soc. A, 691(1969).
b. B.L. Booth, R.N. Haszeldine, P.R. Mitchell und J.J. Cox; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 529(1967).
- 158) H.C. Clark und J.H. Tsai; Inorg.Chem. 5,1407(1966).

- 159) W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn und H.-J. Vollmer; Angew. Chem. 88,688(1976).
- 160) M. Cousins und M.L.H. Green; J.Chem.Soc., 889(1963).
- 161) F. Calderazzo; Angew.Chem. 89,305(1977).
- 162) W.P. Giering, M. Rosenblum und J. Tancrede; J.Am.Chem. Soc. 94,7170(1972).
- 163) H.C. Lewis,jr. und B.N. Storhoff; J.Organomet.Chem. 43, 1(1972).
- 164) D.L.S. Brown, J.A. Connor und H.A. Skinner; J.Organomet. Chem. 81,403(1974).
- 165) D.R. Bidinosti und N.S. McIntyre; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 555(1966).
- 166) G.A. Junk und H.J. Svec; J.Chem.Soc. A, 2102(1970).
- 167) J.A. Connor; Top.Curr.Chem. 71,71(1977).
- 168) F.A. Adedeji, J.A. Connor, H.A. Skinner, L. Galyer und G. Wilkinson; J.Chem.Soc., Chem.Comm., 159(1976).
- 169) A.M. Brodie, G. Hulley, B.F.G. Johnson und J. Lewis; J.Organomet.Chem. 24,201(1970).
- 170) W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl; Chem.Ber. 99,3721(1966).
- 171) A.R. Manning; J.Chem.Soc. A, 1984(1967).
- 172) F.A. Cotton und C.M. Lukehart; J.Am.Chem.Soc. 93,2672(1971).
- 173) M.J. Webb und W.A.G. Graham; J.Organomet.Chem. 93,119(1975).
- 174) H. Rippstein, Fa. Scintag; persönliche Mitteilung.
- 175) A. Davison, J.A. McCleverty und G. Wilkinson; J.Chem.Soc., 1133(1963).
- 176) J.D. Munro und P.L. Pauson; J.Chem.Soc., 3475(1961).
- 177) E.W. Abel, M.A. Bennett, R. Burton und G. Wilkinson; J.Chem.Soc., 4559(1958).
- 178) E. Bartmann; Dissertation, Universität München (1978).
- 179) P.L. Pauson, G.H. Smith und J.H. Valentine; J.Chem.Soc. C, 1061(1967).
- 180) P.L. Pauson, G.H. Smith und J.H. Valentine; J.Chem.Soc. C, 1057(1967).
- 181) J. Müller und K. Fenderl; Chem.Ber. 103,3128(1970).
- 182) J.D. Munro und P.L. Pauson; J.Chem.Soc., 3484(1961).
- 183) R. Panter und M.L. Ziegler; Z.anorg.allg.Chem. 453,14(1979).
- 184) a. W. Bunge in Houben-Weyl-Müller; Methoden der organischen Chemie 1/2: Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1959).
b. Organikum; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1973).

c. "Trocknen im Labor" (Broschüre aus der Reihe "Reagenzien" der Firma E. Merck, Darmstadt).

- 185) J.P. Collman, C.T. Sears, jr. und M. Kubota; Inorg. Synth. 11 101(1968).
- 186) L. Malatesta und C. Cariello; J. Chem. Soc., 2323(1958).
- 187) a. A.P. Hagen und P.J. Russo; Inorg. Synth. 17, 104(1977).
b. W. Jolly; Inorg. Synth. 11, 116(1968).
- 188) R.B. King; Organomet. Synth., Vol. I, Acad. Press, New York (1965).
- 189) R.B. King und F.G.A. Stone; Inorg. Synth. 7, 196(1963).
- 190) M.L.H. Green und A.N. Stear; J. Organomet. Chem. 1, 230(1964).
- 191) J.D. Munro und P.L. Pauson; Proc. Chem. Soc., 267(1959).
- 192) H.J. Dauben, jr. und L.R. Honnen; J. Am. Chem. Soc. 80, 5570 (1958).
- 193) K.M. Al-Kathumi und L.A.P. Kane-Maguire; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1683(1973).
- 194) P.L. Pauson und J.A. Segal; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2387(1975).
- 195) P.J.C. Walker und R.J. Mawby;
Inorg. Chim. Acta 7, 621(1973).

Lebenslauf

Bernhard Olgemöller,	geb. am 2.9.1950 in Dülmen /Westf.
Eltern	Hermann Olgemöller Elisabeth Olgemöller, geb. Lenfert
Ausbildung	1957 - 1961 Volksschule in Dülmen 1961 - 1969 Gymnasium in Dülmen
ab WS 69/70	Chemiestudium an der Universität München
Okt. 1973	Diplomchemikervorprüfung
Juli 1975	Diplomchemikerhauptprüfung
April 1976	Abschluß der Diplomarbeit bei Prof.Dr.W.Beck
ab Mai 1977	Doktorarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität bei Prof.Dr.W.Beck
ab Mai 1977	Verwalter einer wissenschaftlichen Assi- stentenstelle.

